

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2023

Zuzana Lujza Chválová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

ANALÝZA ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERNÍCH ELEKTROLYTŮ NA BÁZI IONTOVÝCH KAPALIN S OHLEDEM NA JEJICH KRYSTALINITU

ANALYSIS OF ELECTRICAL PROPERTIES OF IONIC-LIQUID-BASED POLYMER ELECTROLYTES WITH
RESPECT TO THEIR CRYSTALLINITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Lujza Chválová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Sedlák, Ph.D.

BRNO 2023

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Studentka: Zuzana Lujza Chválová

ID: 228627

Ročník: 3

Akademický rok: 2022/23

NÁZEV TÉMATU:

Analýza elektrických vlastností polymerních elektrolytů na bázi iontových kapalin s ohledem na jejich krystalinitu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Seznamte se s problematikou transportu náboje u polymerních elektrolytů na bázi iontových kapalin a dále se seznamte s metodami charakterizace elektrických vlastností materiálů. 2) Provedte elektrickou charakterizaci vybraných polymerních elektrolytů pro rozsah teplot pomocí dielektrické spektroskopie 3) Popište, jaké mechanismy transportu náboje se uplatňují 4) navrhnete modely elektrické vodivosti a verifikujte je 5) Provedte elektrickou charakterizaci polymerních elektrolytů na bázi iontových kapalin s ohledem na jejich krystalinitu 6) Provedte diskusi získaných výsledků a zhodnotte účinnost a využitelnost pro ampérometrické senzory.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] C. Rey-Castro, L.F. Vega, Transport Properties of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride from Equilibrium Molecular Dynamics Simulation. The Effect of Temperature, (2006). doi:10.1021/jp062885s.

[2] K. Oldiges, D. Diddens, M. Ebrahimi, J.B. Hooper, I. Cekic-Laskovic, A. Heuer, D. Bedrov, M. Winter, G. Brunklaus, Understanding transport mechanisms in ionic liquid/carbonate solvent electrolyte blends, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 16579–16591. doi:10.1039/C8CP01485J.

Termín zadání: 6.2.2023

Termín odevzdání: 29.5.2023

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Sedlák, Ph.D.

doc. Ing. Jana Kolářová, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Pevné polymérne elektrolyty na báze iónových kvapalín sú perspektívnym materiálom náhrady bežných kvapalných elektrolytov pre elektrochemické technológie. Táto bakalárska práca sa zaoberá ich elektrickou charakterizáciou pomocou dielektrickej relaxačnej spektroskopie. Analyzovaná je hlavne ich merná elektrická vodivosť a výsledky sú popísané s ohľadom na rôznu úroveň kryštalickej štruktúry elektrolytov, ktorá bola spôsobená odlišnými podmienkami prípravy. Následne sa práca venuje popisu mechanizmu transportu náboja, modelom iónovej vodivosti a ich verifikácii. Výsledky preukázali, že kryštalinita elektrolytov klesá s rastúcim množstvom vypareného rozpúšťadla, čo zároveň viedlo k nárastu ich konduktivity. Verifikovaný bol model Jonscherovho mocninného zákona, ktorý vo všeobecnosti popisuje mechanizmy transportu náboja v skúmaných elektrolytoch a Dyreho model, ktorý je vhodný na popis vodivosti pri vyšších frekvenciách.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

pevný polymérny elektrolyt, iónová kvapalina, konduktivita, transport elektrického náboja, kryštalinita

ABSTRACT

Solid polymer electrolytes based on ionic liquids are promising materials to replace conventional liquid electrolytes for electrochemical technologies. This bachelor's thesis deals with their electrical characterization using dielectric relaxation spectroscopy. Mainly their electrical conductivity is analyzed and the results are described with respect to the different level of the crystalline structure of the electrolytes, caused by different preparation conditions. Subsequently, the work focused on the description of the charge transport mechanism, ion conductivity models, and their verification. The results showed that the crystallinity of the electrolytes decreases with the increase of evaporated solvent, which also leads to an increase in their conductivity. Jonscher type power law, which generally describes charge transport mechanisms in the studied electrolytes, and Dyre's model, which is suitable for describing conductivity at higher frequencies, were verified.

KEYWORDS

solid polymer electrolyte, ionic liquid, conductivity, electric charge transport, crystallinity

CHVÁLOVÁ, Zuzana Lujza. *Analýza elektrických vlastností polymerních elektrolytů na bázi iontových kapalin s ohledem na jejich krystalinitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství, 2023, 59 s. Bakalárska práca. Vedúci práce: doc. Ing. Petr Sedlák, Ph.D.

Vyhlásenie autora o pôvodnosti diela

Meno a priezvisko autora: Zuzana Lujza Chválová
VUT ID autora: 228627
Typ práce: Bakalárska práca
Akademický rok: 2022/23
Téma záverečnej práce: Analýza elektrických vlastností polymerních elektrolytů na bázi iontových kapalin s ohledem na jejich krystalinitu

Vyhlasujem, že svoju záverečnú prácu som vypracovala samostatne pod vedením vedúcej/cého záverečnej práce, s využitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autorka uvedenej záverečnej práce ďalej vyhlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto záverečnej práce som neporušila autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona Českej republiky č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka Českej republiky č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autorky*

* Autor podpisuje iba v tlačenej verzii.

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala môjmu vedúcemu bakalárskej práce pánovi doc. Ing. Petru Sedlákovi, Ph.D. za odborné vedenie, konzultácie, trpezlivosť a podnetné návrhy k práci.

Obsah

Úvod	13
1 Elektrolyty a iónové kvapaliny	14
1.1 Elektrolyty	14
1.1.1 Zloženie elektrolytov	14
1.1.2 Vodivosť elektrolytov	14
1.1.3 Delenie elektrolytov	15
1.1.4 Aplikácia elektrolytov	15
1.2 Iónové kvapaliny	16
1.2.1 Vlastnosti iónových kvapalín	16
1.2.2 Využitie iónových kvapalín	16
1.3 Polymérne elektrolyty	18
1.3.1 Delenie polymérnych elektrolytov	18
1.3.2 Pevné polymérne elektrolyty na báze iónových kvapalín	19
2 Metódy elektrickej charakterizácie materiálov	20
2.1 Dielektrická relaxačná spektroskopia	20
3 Analýza elektrických vlastností	23
3.1 Použité materiály a ich príprava	23
3.2 Meracie zariadenie	24
3.3 Elektrolyt ako dielektrikum	26
3.4 Kryštalinita	26
3.5 Spracovanie a výsledky	28
4 Model elektrickej vodivosti a jeho verifikácia	35
4.1 Mechanizmus transportu náboja	35
4.2 Model	36
4.3 Verifikácia	36
5 Využitie v ampérometrických senzoch	39
5.1 Účinnosť senzorov	39
5.2 Konkrétna aplikácia	39
Záver	40
Literatúra	41

Zoznam symbolov a skratiek	46
Zoznam príloh	49
A Morfológia elektrolytov	50
B Konduktivita elektrolytov	52
C Verifikácia modelov vodivosti elektrolytov	56

Zoznam obrázkov

2.1	Frekvenčná závislosť komplexnej permitivity [18]	21
3.1	Zložky SPEs: (a) PVDF, (b) [BMPYR][TFSI], (c) NMP	23
3.2	Interdigitálne elektródy - vľavo s naneseným elektrolytom, vpravo prázdna a priblíženie na jednotlivé zúbky	24
3.3	Aparatúra dielektrickej relaxačnej spektroskopie	25
3.4	DSC krivky	26
3.5	(a) [BMPYR][TFSI]: (a) reálna zložka permitivity, (b) imaginárna zložka permitivity	29
3.6	[BMPYR][TFSI]—Imaginárna časť elektrického modulu IL a určená f_e	30
3.7	[BMPYR][TFSI]: (a) reálna zložka konduktivity, (b) imaginárna zložka konduktivity	30
3.8	Teplotná závislosť dc konduktivity: (a) všetky analyzované vzorky pri klesajúcej teplote, (b) [BMPYR][TFSI] celý teplotný priebeh	32
3.9	BNN vzťah— σ_0 ako funkcia ω_e	34
4.1	Preskakovanie iónov v neusporiadanej oblasti [7]	35
4.2	Fitovanie modelov konduktivity pre [BMPYR][TFSI]: (a) Jonscherov vzťah s AW modifikáciou, (b) Dyreho model	37
A.1	Morfológia vzoriek elektrolytov (<i>podmienky prípravy</i>) (a) SPE 1 (90 s 80 °C), (b) SPE 2 (90 s 100 °C), (c) SPE 3 (90 s 120 °C), (d) SPE 4 (90 s 150 °C)	50
A.2	Morfológia vzoriek elektrolytov (<i>podmienky prípravy</i>) (a) SPE 5 (90 s 120 °C), (b) SPE 6 (210 s 120 °C), (c) SPE 7 (330 s 120 °C), (d) SPE 8 (600 s 120 °C)	51
B.1	Vzorka 1 (90 s 80 °C)	52
B.2	Vzorka 2 (90 s 100 °C)	52
B.3	Vzorka 3 (90 s 120 °C)	53
B.4	Vzorka 4 (90 s 150 °C)	53
B.5	Vzorka 5 (90 s 120 °C)	54
B.6	Vzorka 6 (210 s 120 °C)	54
B.7	Vzorka 7 (330 s 120 °C)	55
B.8	Vzorka 8 (600 s 120 °C)	55
C.1	Vzorka 1 (90 s 80 °C)	56
C.2	Vzorka 2 (90 s 100 °C)	56
C.3	Vzorka 3 (90 s 120 °C)	57
C.4	Vzorka 4 (90 s 150 °C)	57
C.5	Vzorka 5 (90 s 120 °C)	58
C.6	Vzorka 6 (210 s 120 °C)	58
C.7	Vzorka 7 (330 s 120 °C)	59

C.8 Vzorka 8 (<i>600 s 120 °C</i>)	59
--	----

Zoznam tabuliek

3.1	Podmienky prípravy vzoriek SPEs	23
3.2	Analýza kryštalinity pevných polymerných elektrolytov na báze [BMPYR][TFSI]	27
3.3	Parametre SPEs získané fitovaním VFT rovnice	33
4.1	Výsledky fitovania Jonscherovho vzťahu a Dyreho modelu pre elektrolyty	37

Úvod

V súčasnej dobe technologického pokroku sa v oblasti vývoja batérii, palivových článkov, senzorov a iných elektrochemických zariadení už len málokto uspokojí s tradičnými kvapalnými elektrolytmi. Cieľom vedcov a inžinierov je vytvoriť nabíjateľné zdroje elektrickej energie s dlhou životnosťou, stabilitou, šetrné k životnému prostrediu alebo senzory so širokou oblasťou využiteľnosti, vysokou senzitivitou a reprodukovateľnosťou za stanovených podmienok. Práve pevné polymérne elektrolyty (SPEs) na báze iónových kvapalín predstavujú potenciálnu náhradu štandardných kvapalných elektrolytov. Veľké množstvo kombinácií zložiek a techník, ktorými boli pripravené, umožňuje ich tvorbu mieriť na konkrétne aplikácie.

Aby bolo možné správne odhadnúť zložky SPEs na báze iónovej kvapaliny, je nutné poznať teóriu elektrolytov, polymérnych elektrolytov a iónových kvapalín. Tá je zhrnutá spolu s popisom transportu náboja v 1. kapitole. V neposlednom rade je potrebné charakterizovať a overiť elektrické vlastnosti týchto látok, najlepšie pomocou elektrochemických metód, ako napríklad impedančná spektroskopia, ktorej konkrétny typ je popísaný v 2. kapitole.

V prípade SPEs na báze iónových kvapalín a poly(vinylidenfluoridu) (PVDF) je úroveň kryštalickej štruktúry hlavným faktorom vplývajúcim na ich elektrické vlastnosti. Stupeň kryštalinity je možné meniť v závislosti na spôsobe prípravy týchto elektrolytov. Buď zvyšovaním teploty alebo času, pri ktorom sú vystavené určitej teplote dochádza vzniku rozdielnej morfológie. V rámci tejto práce bude analyzovaných osem elektrolytov pripravených pri rôznych podmienkach.

Elektrické vlastnosti iónovej kvapaliny a ôsmich vzoriek pevných polymérnych elektrolytov z nej pripravených s ohľadom na ich kryštalinitu sú charakterizované v 3. kapitole. Fyzikálne veličiny (permitivita, konduktivita, elektrický modul) podľa, ktorých boli analyzované, boli nepriamo získané z nameraných hodnôt komplexnej impedancie prostredníctvom dielektrickej spektroskopie. V 4. kapitole sú uvedené mechanizmy transportu náboja a dva modely elektrickej vodivosti, Dyreho model a Jonscherov mocninný zákon, ktoré boli verifikované z experimentálnych výsledkov. Nakoniec je v kapitole 5. zhodnotené konkrétne uplatnenie týchto druhov elektrolytov v ampérometrických senzoroach.

1 Elektrolyty a iónové kvapaliny

1.1 Elektrolyty

Látky schopné viesť elektrický prúd vďaka prítomnosti voľne pohyblivých kladne (katiónov) a záporne (aniónov) nabitých iónov nazývame elektrolytmi. Samo o sebe sa jedná o elektricky neutrálne látky, ktoré až po uzavretí elektrického obvodu medzi elektródami sprostredkovávajú transport iónov.

1.1.1 Zloženie elektrolytov

Jedná sa o iónové zlúčeniny, ktoré najčastejšie vznikajú rozpustením elektroaktívnej látky v rozpúšťadle. Typ rozpúšťadla má veľký vplyv na výsledné vlastnosti elektrolytu. Pri pracovnej teplote zvyčajne ide o chemický stálu tekutinu. Medzi najznámejšie rozpúšťadlá patria voda a rôzne organické zlúčeniny. Dnes sú jednou z ich alternatív aj iónové kvapaliny. Elektroaktívna látka má iónový charakter, vďaka ktorému je schopná oxidácie alebo redukcie na rozhraní s pracovnou elektródou.

1.1.2 Vodivosť elektrolytov

Elektrický prúd je v elektrolytoch prenášaný na základe iónovej vodivosti. Prenos je sprostredkovaný iónmi, preto sú elektrolyty označované ako vodiče II. rádu. Na rozdiel od kovov (vodiče I. rádu), kde hlavným prenášačom sú elektróny.

Rovnako pre oba typy vodičov platí Ohmov zákon. Vďaka čomu je možné vodivosť G zapísať ako:

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}, \quad (1.1)$$

kde I [A] je prúd prechádzajúci elektrolytom, U [V] je napätie medzi elektródami a odpor je značený R [Ω]. Jednotkou elektrickej vodivosti je Ω^{-1} alebo tiež Siemens [S].

Pri elektrolytoch sa uplatňuje aj merná elektrická vodivosť σ [S/m], nazývaná konduktivita.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (1.2)$$

ktorá je definovaná ako obrátená hodnota rezistivity ρ [$\Omega \cdot \text{m}$]. Vyjadruje mieru schopnosti materiálu viesť elektrický prúd.

1.1.3 Delenie elektrolytov

Kvapalné elektrolyty

Kvapalina za normálnych okolností nie je schopná viesť elektrický prúd. Ak sa v nej rozpustí určité množstvo soli, kyseliny alebo zásady stáva sa vodivou. Procesu, v ktorom sa neutrálne molekuly iónových zlúčenín rozpadajú na pohyblivé anióny a katióny, sa hovorí disociácia. Podľa stupňa disociácie možno kvapalné elektrolyty rozdeliť na silné a slabé. Ak prebehol kompletný rozklad pôvodnej látky na ióny ide o silné elektrolyty. U slabých elektrolytov neprebehla disociácia úplne, preto obsahujú ióny aj nedisociované molekuly.

Pevné elektrolyty

Pevným elektrolytom sa rozumie látka, tvorená iónmi v tuhom skupenstve. Prenos elektrického prúdu prebieha difúziou pohyblivých iónov umožnenou defektami v štruktúre, ktoré spájajú dve miesta s minimálnou energiou cez minimálnu energetickú dráhu. Definuje sa tým energetická bariéra, ktorá predstavuje migračnú energiu iónov a ovplyvňuje vodivosť. Do budúca môžu byť náhradou kvapalných elektrolytov - stabilnejšie, bezpečnejšie, odolnejšie voči vplyvom vonkajšieho prostredia. Limitom tuhých elektrolytov je nemožnosť predpovedať najideálnejšie zloženie pre konkrétne aplikácie. Ich perspektíva je veľká, preto má význam venovať sa ich výskumu [3].

1.1.4 Aplikácia elektrolytov

Elektrolyty majú svoje využitie v procesoch rôznych odvetí: environmentálne aplikácie (čistenie plynov, odpadových vôd), odsolovanie morskej vody, hydrometalurgia, výroba elektrochemických zariadení alebo elektrických zdrojov [1]. Sú základnou komponentnou batérii [3], superkapacitorov [23] aj palivových článkov [30]. Vo veľkom sú skloňované aj na tému senzorov a biosenzorov.

Základom elektrochemických biosenzorov sú elektrochemické články zložené z elektród a elektrolytu. Úlohou elektrolytu je zabezpečiť prenos náboja na rozhraní elektróda/elektrolyt. Osvedčené sú zariadenia na detekciu glukózy [9], proteínov [13] alebo aj signálu v neurónových spojoch [17]. V štúdií Waleed Shinwari [35] sú popísané možnosti využitia systému EISFET a jeho modifikácia BioFET, ktorá funguje ako DNA senzor. Detekuje náboj v DNA spôsobený hybridizáciou, vďaka ktorému vie identifikovať prítomnosť určitých sekvencií.

1.2 Iónové kvapaliny

Iónové kvapaliny (ILs) sú definované ako zlúčeniny tvorené iónmi alebo iónovými párami viazané iónovými väzbami, rovnako ako bežné soli. V porovnaní s nimi, ale majú teplotu topenia nižšiu ako 100 °C [16]. ILs predstavujú obrovskú skupinu substancií s prakticky neobmedzenými možnosťami kombinácií iónových párov. Zložené sú z veľkého organického katiónu (imidazoliové, pyridíniové, pyrrolidíniové, amóniové a fosfóniové ióny) spojeného zvyčajne s menším organickým či anorganickým aniónom [25]. S ohľadom na tému práce budú najzaujímavejšie ILs izbovej teploty, ktoré nadobúdajú štruktúru roztavených organických solí. V tomto stave disponujú výhodnými vlastnosťami.

1.2.1 Vlastnosti iónových kvapalín

Jedinečnosť ILs tkvie v širokom spektre možných fyzikálno-chemické vlastností. Často uvádzané sú nehorľavosť, neprchavosť, tepelná stabilita [16], minimálny tlak pár, vysoká iónová vodivosť alebo široké okno elektrochemickej stability [25][29]. Všetky závisia od typu a štruktúry použitého katiónu a aniónu. Rozsiahle množstvo kombinácií vedie k rôznorodému správaniu zlúčenín [16]. Medzi dôležité parametre iónových kvapalín, ktoré berieme do úvahy v závislosti na ich použití sú viskozita, vlastná difúzia a elektrická vodivosť.

Viskozita ILs je v porovnaní s organickými rozpúšťadlami dva až trikrát vyššia. Čo môže byť, v niektorých aplikácia nevýhodné, lebo viskozita priamo ovplyvňuje aj ich elektrickú vodivosť. Konduktivita je závislá od počtu nosičov náboja a ich pohyblivosti, preto nadobúda podpriemerné hodnoty oproti klasickým elektrolytom. Možnosťami ako zabezpečiť jej nárast, pridaním vody alebo zvýšením teploty, sa zaoberá vo svojich štúdiách Villa a spol. [33][34]. Ďalšími prístupmi na zlepšenie iónového transportu je miešanie rôznych iónových kvapalín a pridávanie organických zmesí [21].

1.2.2 Využitie iónových kvapalín

Iónové kvapaliny sú žiadané vo vedeckej aj technologickej sfére pre veľký rozsah štruktúrnych modifikácií, ktoré umožňujú ich návrh na mieru pre konkrétne aplikácie. Nahrádzajú konvenčné rozpúšťadlá a katalyzátory vo fyzikálnych a chemických procesoch [25]. Hovorí sa o nich ako o „zelenej“ variante bežne používaných organických rozpúšťadiel. Využitie našli v rôznych oblastiach priemyselnej výroby, elektrochémie, nanotechnológiách aj v analytickej chémii, podrobene ich popisuje vo svojej práci G. Kaur [12]. Vzhľadom na ciele práce budú priblížené len niektoré.

Elektrochemické senzory

Svoje uplatnenie našli v senzoroch plynu [29]. Použitím iónovej kvapaliny (IL) miesto obyčajného elektrolytu vznikol značne jednoduchší systém detekcie. Dobrá iónová vodivosť, zanedbateľný tlak nasýtených pár a termálna stabilita umožňujú konštrukciu dlhodobo stabilných plynových sensorov, citlivých na merania aj pri vysokých teplotách. Napriek dlhšej odozve týchto sensorov, ktorá je spôsobená menšou pohyblivosťou iónov v IL, bolo možné odstránením permeabilnej membrány a pridaním podporných elektrolytov tento nedostatok vyvážiť [29]. S ich využitím boli vytvorené senzory na detekciu O₂ [36], CO₂ [5] alebo NH₃ [22].

Elektrochemické biosenzory

Iónové kvapaliny preukázali dobrú kompatibilitu s biomolekulami, enzýmami aj niektorými bunkami. Preto sa používajú ako vodiče a pojivá v biosenzoroch. Najčastejšie využívané ILs sú [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [OMIM][PF₆] práve kvôli ich biokompatibilite. Ampérometrické určovanie aktivity enzýmov a hemových proteínov je jednou z oblastí, kde majú potenciál [8].

Elektródy

Na báze iónových kvapalín je možné konštruovať referenčné elektródy pre potenciometrické merania [19]. Takýto typ elektród môže dôjsť do priameho kontaktu so vzorkou, čím sa eliminujú chyby, ktoré mohli vzniknúť upchaním spojov a elektrostatickým tienením iónov na prechodoch v konvenčných elektródach. Sú jednoducho skladovateľné, vyrábať sa môžu v menších veľkostiach, čo znižuje ich náklady a uľahčuje používanie [19].

Iónovo selektívne elektródy (ISE) sú ďalšou oblasťou použitia ILs. Tie vykazujú vynikajúce vlastnosti pri príprave polymérnych membrán, vďaka ich iónovej povahe a schopnosti plastifikovať polyméry. Preukázali sa ako vhodné aditíva v konvenčných ISE [29].

1.3 Polymérne elektrolyty

Polymérne elektrolyty (PE) boli svetu predstavené Fentonom a spol. začiatkom 70. rokoch minulého storočia [20]. Ich výskum postupne naberal na popularite, kvôli perspektíve využitia v pokročilých elektrochemických a elektrických zariadeniach. Vznikajú disperziou solí v matrici polyméru s vysokou molekulovou hmotnosťou, bez použitia klasického rozpúšťadla. Iónová vodivosť v PE je odlišná od obyčajných elektrolytov, vyžaduje základné pochopenie ión-polymérnych interakcií medzi polymérnym hositeľom a pridanými štruktúrami [24].

1.3.1 Delenie polymérnych elektrolytov

Gélové polymérne elektrolyty

Jedná sa o zloženie gélovej alebo plastifikovanej polymérnej matrice, organických kvapalín a anorganických solí. Gélové polymérne elektrolyty zužitkovávajú kohézne vlastnosti pevných látok a difúziu iónov kvapalín, čím zlepšujú svoje dispozície. Ich hlavnými výhodami sú vysoká iónová vodivosť, nízka prchavosť, nízka reaktivita, bezpečnosť vďaka vysokej stabilite. Nevýhoda brániaca širšej aplikácii je ich slabá mechanická pevnosť [20].

Pevné polymérne elektrolyty

Pevnými polymérnymi elektrolytmi rozumieme iónovo vodivé tuhé roztoky, skladajúce sa zo solí rozpustených v polymérnom hositeľovi [28]. Medzi zaujímavé vlastnosti SPEs patrí nepriepustnosť, nízka prchavosť, vysoká tepelná, elektrická, mechanická, objemová a elektrochemická stabilita. Vynikajúca mechanická pevnosť, pružnosť, ľahká manipulácia a spracovateľnosť z nich robí sľubných adeptov náhrady kvapalných elektrolytov. Nedostatok SPEs tkvie v ich nízkej iónovej vodivosti pri základnej teplote okolitého prostredia a vysokom povrchovom odpore. Miera kryštalizácie je tiež dôležitým faktorom, ktorý limituje použitie SPEs, lebo vysoká iónová konduktivita je daná amorfnou podstatou látky [20].

Kompozitné polymérne elektrolyty

Pokusy o zlepšenie vlastností PE viedli ku vzniku novej formy materiálu, dnes nazývaného kompozitné polymérne elektrolyty (CPEs). Ich tvorba zahŕňa veľké množstvo techník ako miešanie polymérov, sieťovanie polymérnych matíc, dopovanie nanomateriálmi, pridávanie zmäkčovadiel alebo iónových kvapalín. Kompozity sa vyznačujú dobrou flexibilitou a kontaktným rozhraním, vysokou termálnou stabilitou a iónovou konduktivitou. Konduktivita je primárne závislá na metóde vzniku CPEs a použitých časticiach [20].

1.3.2 Pevné polymérne elektrolyty na báze iónových kvapalín

SPEs disponujú veľkým množstvom výhod oproti bežným elektrolytom, ale aj zásadnými nevýhodami, ako už bolo spomínané. Začlenením iónovej kvapaliny do polymérneho elektrolytu je možné tieto slabé stránky kompenzovať. ILs zvyšujú iónovú konduktivitu SPEs pri bežnej teplote, lebo zväčšujú pomer amorfnej fázy elektrolytu. ILs sú už sami o sebe veľmi atraktívne látky. Avšak miešaním s SPEs je snaha vytvoriť materiál s najideálnejšími vlastnosťami pre elektrotechnické aplikácie. Pevné polymérne elektrolyty na báze iónových kvapalín sú vo svojej podstate kompozity, ktoré vznikajú za predpokladu, že budú preberať prednosti SPEs a ILs, a zároveň budú vyvažovať ich individuálne slabiny.

2 Metódy elektrickej charakterizácie materiálov

Dnešný výskum sa zameriava prevažne na možnosti zlepšenia vlastností známych materiálov. Snahou je rozšíriť ich oblasť použitia, zlepšiť výkonnosť alebo predĺžiť životnosť prístrojov, ktorých sú základom. V odvetví elektrotechniky je dôraz kladený hlavne na elektrické vlastnosti, ktoré pri téme elektrolytov úzko súvisia s tými elektrochemickými. Na charakterizáciu týchto vlastností slúžia mnohé elektrochemické metódy. Medzi tie najbežnejšie používané patrí **voltametria**, pri ktorej sa meria závislosť prúdu produkovaného meranou látkou na napätí vnášaného na pracovnú elektródu. Pri elektrickej analýze kovov, zliatin a určovaní ich fyzikálnych konštánt sa uplatňuje **polarografia** [11]. K ďalším využívaným metódam elektrickej charakterizácie patria **ampérometria**, **konduktometria** a **impedančná spektroskopia**.

Impedančná spektroskopia

Jedná sa o experimentálnu metódu založenú na meraní odozvy systému na aplikovaný sínusový signál o malej amplitúde. Meranie môže byť uskutočnené pri širokom rozsahu frekvencií. Výsledkom je impedančné spektrum, ktoré je tvorené jednotlivými komplexnými impedanciami závislými na danej frekvencii [4]. Táto technika našla využitie pri štúdiu vlastností pevných alebo kvapalných materiálov.

2.1 Dielektrická relaxačná spektroskopia

Dielektrická relaxačná spektroskopia (DRS) je jedným z druhov impedančnej spektroskopie a v rámci tejto práce bola využívaná.

Používa sa pre sledovanie a popis vodivostných mechanizmov v materiáloch. Podstatou je interakcia medzi vonkajším elektrickým poľom a elektrickým dipólom a sledovanie odozvy tohto dipólu. Vychádza z princípu dielektrickej polarizácie. Meraním vo frekvenčnej oblasti sa získava už spomínané impedančné spektrum a konkrétne hodnoty impedancie vzorky. Z nich je možné následne určiť komplexnú permitivitu, ktorá najlepšie popisuje správanie dielektrika (meranej látky) v striedavom elektrickom poli.

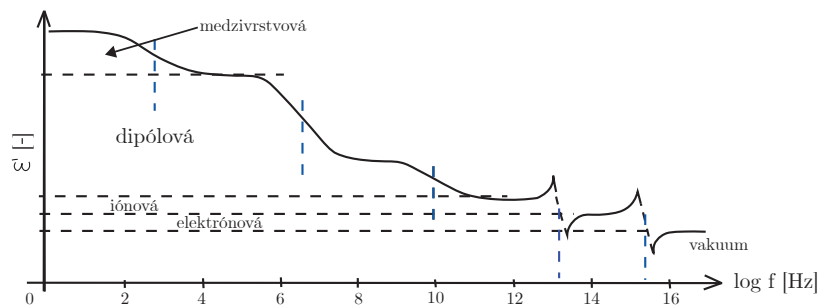
Použitie DRS poskytuje poznatky o charaktere interakcií ión-ión a ión-rozpúšťadlo v elektrolytoch. Je užitočná pre detekciu slabých iónových asociácií, lebo umožňuje kvantifikáciu iónového párovania. Rovnako napomáha k správne mu určeniu rozloženia iónov v systéme iónových párov. Užitočná sa

preukázala byť aj pre charakterizáciu ILs. Z nej vyplýva, že majú pomerne nízke hodnoty relatívnej permitivity (ϵ' - dielektrická konštanta) [10].

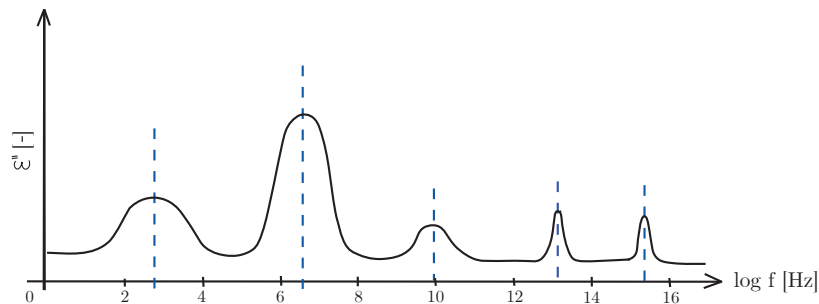
Dielektrická polarizácia

Vložením dielektrického materiálu do elektrického poľa, dochádza k polarizácií. Inými slovami, dôjde k vychýleniu nosičov náboja z ich rovnovážnych polôh a ich presunu. Mení sa usporiadanie molekúl látky, kedy sú záporne nabité náboje orientované ku kladne nabitaj elektróde a naopak kladné nosiče náboja smerujú k zápornej katóde.

Existuje viacero spôsobov, ako môže dôjsť k polarizácii. Na Obr. 2.1 (a) sú znázornené polarizačné mechanizmy v relaxačnom spektre frekvenčne závislej ϵ' a na Obr. 2.1 (b) ich odozvy vo forme maxím v spektre imaginárnej zložky komplexnej permitivity (ϵ'').



(a) ϵ' - polarizačné mechanizmy



(b) ϵ'' - vrcholy predstavujúce relaxačné mechanizmy

Obr. 2.1: Frekvenčná závislosť komplexnej permitivity [18]

Jedným z mechanizmov je **pružná polarizácia** (elektrónová a iónová polarizácia), pri ktorej dochádza k rýchlemu vychýleniu náboja bez strát energie a po vybratí z elektrického poľa sa hneď vracajú do pôvodného stavu. Ďalším mechanizmom je **relaxačná polarizácia**, ktorá je pomalšia a vyznačuje sa postupným prechodom z nepolarizovaného do polarizovaného stavu. Sprevedzaná je energetickými stratami a je závislá na teplote. Môže byť dipólová alebo iónová. Práve tento typ polarizácie je pozorovaný pomocou DRS v SPEs na báze iónových kvapalín.

Predpokladá sa, že okrem relaxačnej polarizácie je prítomná aj **medzivrstvová polarizácia**, ktorú spôsobujú voľné nosiče náboja. Jedná sa o najpomalší mechanizmus prejavujúci sa iba pri nízkych frekvenciách. Je tiež teplotne závislá a dochádza pri nej k energetickým stratám.

Relaxačné mechanizmy

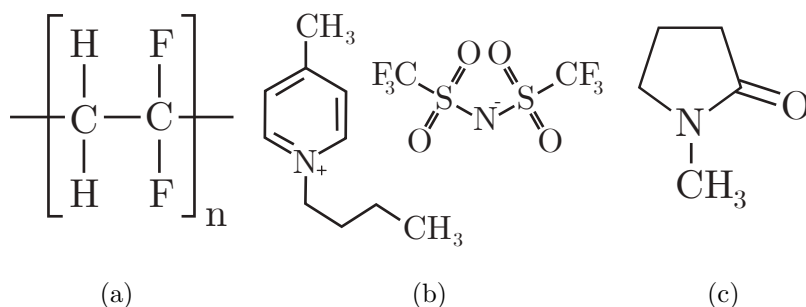
Zloženie dielektrík je rôznorodé a nachádzajú sa v nich zároveň rozdielne druhy nosičov náboja (napr. dipóly, ióny, elektróny). Vplyv elektrického poľa má preto za následok prítomnosť rozličných pohybov týchto nosičov, relaxačných mechanizmov. Rozlišuje sa medzi primárnou (α), sekundárnou (β) relaxáciou a relaxáciou vyšších rádov (γ , δ , ai.). Pri α -relaxácii dochádza k súčasnému pohybu dipólov, zatiaľ čo pri β -relaxácii je pohyb jednotlivých dipólov bez vzájomných interakcií.

3 Analýza elektrických vlastností

3.1 Použité materiály a ich príprava

Na analýzu boli použité vzorky jednej iónovej kvapaliny a ôsmich polymérnych elektrolytov na báze tejto iónovej kvapaliny.

1-Butyl-1-metylpyrolidínium bis(trifluórmétsulfonyl)imid ([BMPYR][TFSI]) predstavoval meranú IL. Použité pevné polymérne elektrolyty sa skladajú z troch zložiek zobrazených na Obr. 3.1: polymérna matrika PVDF, iónová kvapalina [BMPYR][TFSI], rozpúšťadlo N-metyl-pyrolidón (NMP).



Obr. 3.1: Zložky SPEs: (a) PVDF, (b) [BMPYR][TFSI], (c) NMP

Jednotlivé zložky boli zmiešané v pomere 1:3:1 (PVDF:rozpúšťadlo:IL) a premiešané magnetickým miešadlom pri zvýšenej teplote (70 °C). Následne bolo 1,5 mg zmesi nanosených na substrát z oxidu hlinitého, aby sa pripravila vrstva SPE. Po nanosení SPE sa keramický substrát umiestnil na horúcu platňu, kde boli vzorky udržiavané pri podmienkach uvedených v Tab. 3.1, kvôli dosiahnutiu určitej úrovne kryštalickej formy PVDF. Zábery zo skenovacieho elektrónového mikroskopu, ktoré zobrazujú morfológie elektrolytov sa nachádzajú v prílohe A.

Vzorky vyhotovil Dr. Petr Kuberský z Fakulty elektrotechnickej Západočeskej univerzity v Plzni.

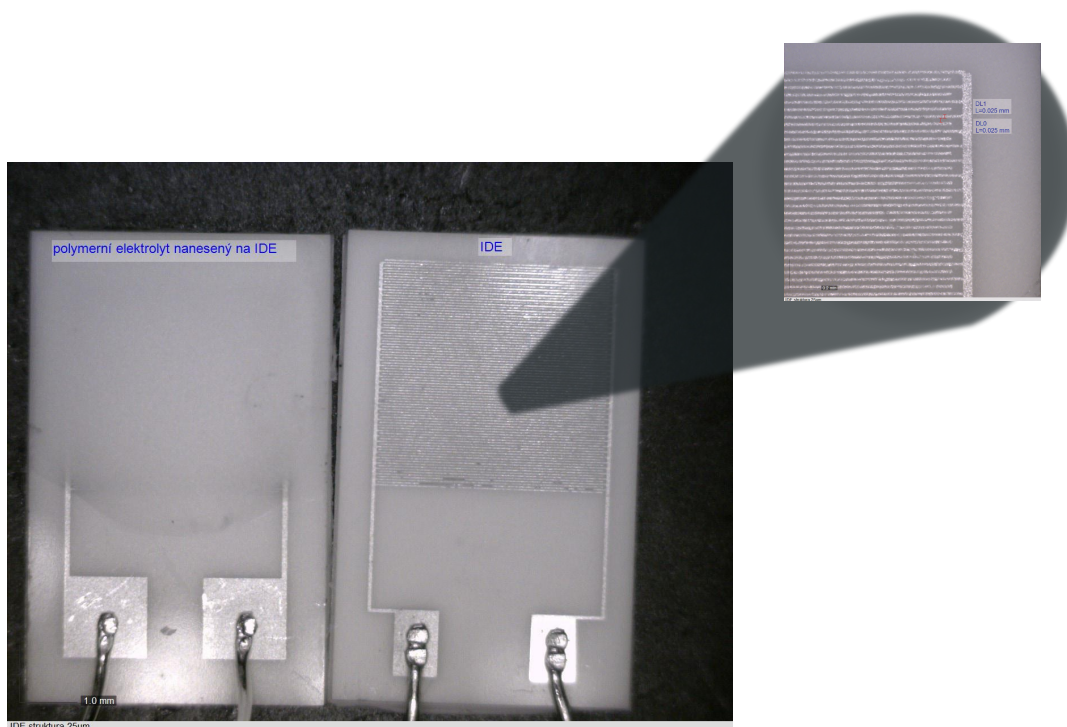
Tab. 3.1: Podmienky prípravy vzoriek SPEs

číslo vzorky	čas [s]	teplota [°C]
1	90	80
2	90	100
3	90	120
4	90	150
5	90	120
6	210	120
7	330	120
8	600	120

3.2 Meracie zariadenie

Interdigitálne elektródy (IDE)

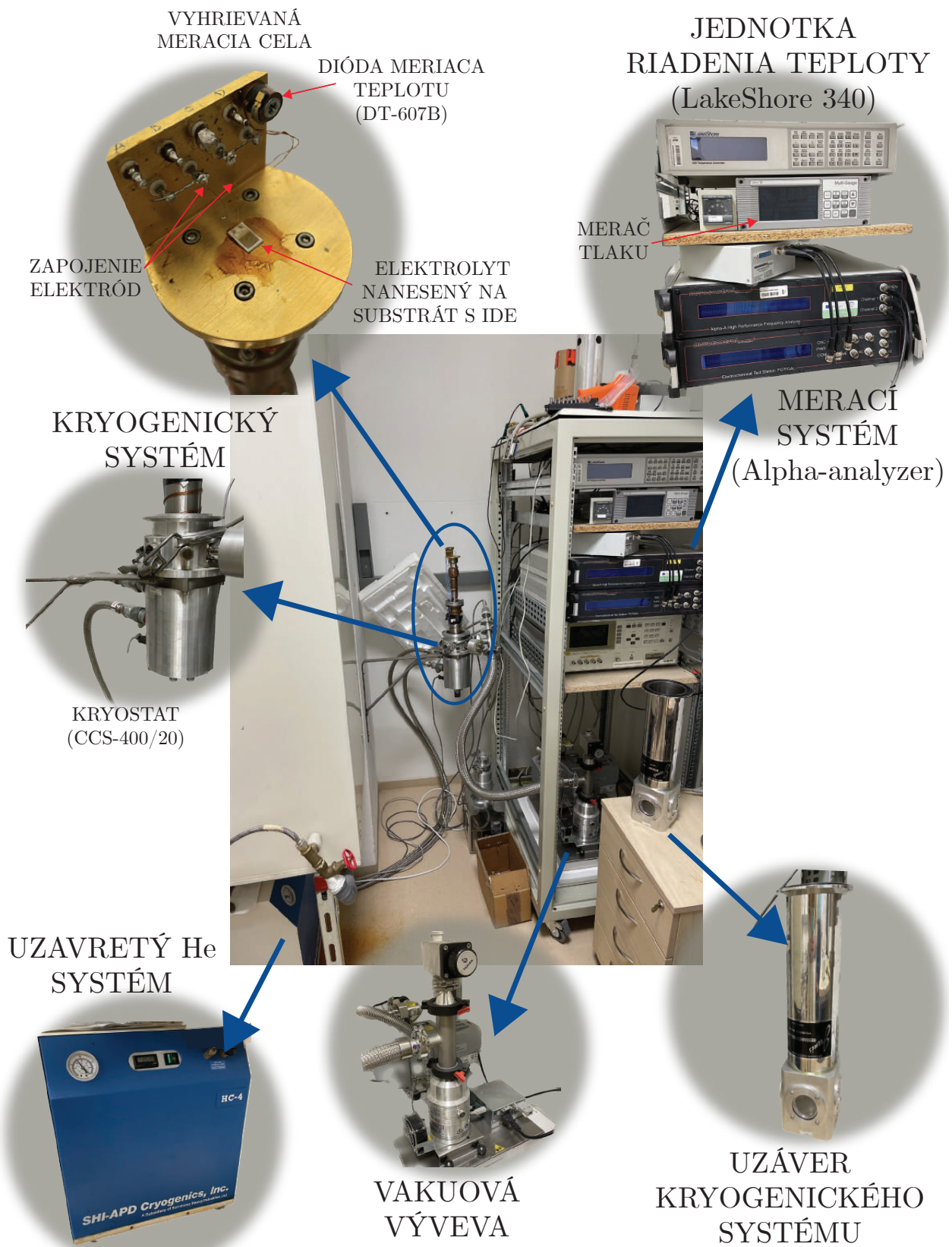
Merané vzorky boli deponované na zlatých interdigitálnych (hrebeňových) elektródach, ktoré sú umiestnené na keramickom substráte. IDE boli vyrobené technológiou lift-off. Ich hrúbka je radovo v stovkách nanometrov [28] a šírka jedného zubu/medzery je rovnaká 25/25 μm , ako je možné vidieť na Obr. 3.2. IDE sa využívajú ako snímače pre dielektrickú spektroskopiu vďaka ich konštrukčnej flexibilitě, zmenšeným veľkostiam a dostupným cenám, pričom sú schopné detekovať viaceré fyzikálne vlastnosti v rôznych frekvenčných oblastiach [26].



Obr. 3.2: Interdigitálne elektródy - vľavo s naneseným elektrolytom, vpravo prázdna a priblíženie na jednotlivé zúbky

Pracovisko dielektrickej relaxačnej spektroskopie

Elektrické impedančné spektrá vzoriek boli namerané pomocou Alpha-A analyzátoru (Novocontrol Technologies) vo frekvenčnom rozsahu od 10 mHz do 10 MHz pri teplote od 160 K do 310 K vo vákuu o hodnote 0,1 Pa. Celkové meranie sa uskutočnilo v héliovom kryostate (Janis Research Company, héliová pumpa – SHI Kryogenika, regulátor teploty – LakeShore, vákuová pumpa – Agilent Technologies). Kompletná sústava meracieho zariadenie je zobrazená na Obr. 3.3.



Obr. 3.3: Aparatúra dielektrickej relaxačnej spektroskopie

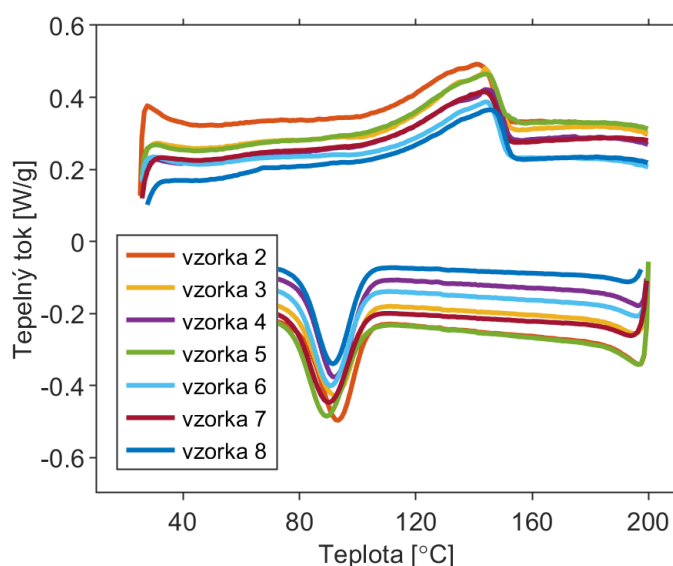
3.3 Elektrolyt ako dielektrikum

Dielektriká sú látky schopné polarizácie. Za bežných podmienok sú elektricky nevodivé. Po privedení dostatočného veľkého elektrického napätia dochádza k prerazu a vzniku vodivého spojenia. Toto spojenie môže byť sprostredkované elektrónmi, dipólmi alebo iónmi. Elektrolyty môžu byť chápané podobným spôsobom s tým rozdielom, že vodivé sú hneď po vložení do elektrického poľa a nosičom náboja sú len ióny. Preto je možné skúmať elektrolyty z hľadiska ich dielektrických vlastností.

Dielektrické správanie polymérnych elektrolytov je rozhodujúce na pochopenie fyzikálnych a chemických vlastností SPEs na báze iónových kvapalín a z toho vyplývajúceho elektrického charakteru. Napomáha tiež k lepšiemu pochopeniu polarizačného javu na rozhraní elektróda–elektrolyt [2].

3.4 Kryštalinita

Kryštalická štruktúra pevných polymérnych elektrolytov na báze IL vychádza z povahy PVDF a v mikroskopickom merítke nadobúda guľovitý tvar sférolitov. Pre všetky vzorky SPEs bol zmeraný priemer sférolitov použitím programu *ImageJ* z obrázkov ich morfológie zachytenej pomocou elektrónového mikroskopu. Taktiež bola zistená ich relatívna kryštalinita pomocou analýzy výsledkov z diferencnej skenovacej kalorimetrie (DSC). DSC krivky na Obr. 3.4 ukazujú, že všetky elektrolyty majú teplotu topenia približne 140 °C a teplotu kryštalizácie približne 90 °C. Chýba meranie vzorky 1, ale je predpokladaný podobný priebeh DSC krivky.



Obr. 3.4: DSC krivky

Pre konkrétne podmienky prípravy SPE sa budú tieto teploty zvyšovať s rastúcou rýchlosťou odparovania rozpúšťadla. Kinetika kryštalizácie (reorganizácia polymérneho reťazca a rekryštalizácia) udáva teplotný rozdiel medzi topením a kryštalizáciou. Za predpokladu, že čisté PVDF je 100% kryštalické, je relatívna kryštalinita γ_c v percentách určená podľa vzorca:

$$\gamma_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0} \cdot \varphi} \times 100, \quad (3.1)$$

kde entalpia topenia ΔH_f [J/g] bola stanovená ako plocha pod vrcholom topenia. ΔH_{f0} [J/g] predstavuje teplotu topenia čistého PVDF a φ [–] je hmotnostný podiel PVDF v zmesi. Výsledky analýzy kryštalinity sú zhrnuté v Tab. 3.2. Relatívna kryštalinita vzoriek klesá so zvyšujúcim sa množstvom odpareného rozpúšťadla NMP v závislosti na podmienkach prípravy. Pre chýbajúcu vzorku 1 je predpokladané najnižšie percento odparenia rozpúšťadla NMP, lebo bola pripravená pri teplote len 80 °C. Preto by mala mať najvyššiu úroveň relatívnej kryštalinity. Naopak vzorka 8 pripravená pri teplote 120 °C po dobu 600 s je najviac amorfná. Morfológia vzoriek, teda veľkosť sférolitov nevykazuje pozorovateľnú závislosť pri zmene teplotných podmienok prípravy. Avšak s rastúcim časom, počas ktorého je vzorka vystavená rovnakej teplote, sa zväčšuje priemer guľovitých útvarov.

Tab. 3.2: Analýza kryštalinity pevných polymerných elektrolytov na báze [BMPYR][TFSI]

vzorka	podmienky prípravy (čas a teplota)	D ± std [µm] ^a	γ_c [%]	vyparovanie NMP [%]
1	90 s 80 °C	5,464 ± 0,445	/	/
2	90 s 100 °C	8,148 ± 0,650	95,122	14,315
3	90 s 120 °C	5,191 ± 0,490	92,337	31,265
4	90 s 150 °C	6,941 ± 1,834	60,435	70,180
5	90 s 120 °C	4,380 ± 0,424	94,354	31,265
6	210 s 120 °C	5,804 ± 0,669	68,733	58,320
7	330 s 120 °C	5,871 ± 0,521	57,665	74,730
8	600 s 120 °C	8,233 ± 1,755	44,791	91,800

^a priemer (priemerná veľkosť sférolitov) ± smerodajná odchýlka

3.5 Spracovanie a výsledky

Meraním pomocou DRS boli získané hodnoty elektrickej impedancie pre vzorku IL a SPEs na báze tejto iónovej kvapaliny. Tie boli prevedené na komplexnú permitivitu, z ktorej sa dopočítali konduktivita a elektrický modul.

Analyzované fyzikálne veličiny

V rámci tejto analýzy sa pracovalo s permitivitou, konduktivitou a elektrickým modulom.

Relatívna permitivita (ε_{rs}^*) je bezrozmerná komplexná veličina vyjadrená vzťahom:

$$\varepsilon_{rs}^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (3.2)$$

kde ε' [–] predstavuje reálnu časť a ε'' [–] imaginárnu časť relatívnej permitivity. Reálnu zložku je možné chápať ako náboj, ktorý sa uloží v materiáli. Označovaná je aj ako dielektrická konštanta, zatiaľ čo imaginárna časť ako stratové číslo. To zodpovedá energetickej strate vzniknutej preskakovaním iónov v systéme a znázorňuje iónovú vodivosť.

Elektrický modul (M^*) je chápaný ako obrátená hodnota komplexnej relatívnej permitivity:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon_{rs}^*}. \quad (3.3)$$

M^* [–] neposkytuje nové informácie, ale je zavádzaný kvôli jednoduchšej interpretácii. Z jeho grafického zobrazenia imaginárnej zložky sa dá ľahko vyčítať charakteristická frekvencia pre mechanizmy iónového preskakovania v polymérnom systéme [2].

Konduktivita (σ^*) v jednotkách S/m je komplexná vodivosť vyjadrená z ε_{rs}^* vzorcom:

$$\sigma^* = j2\pi f \cdot \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_{rs}^* - 1), \quad (3.4)$$

kde f je frekvencia v Hz a ε_0 je permitivita vákua ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Spracovanie dát

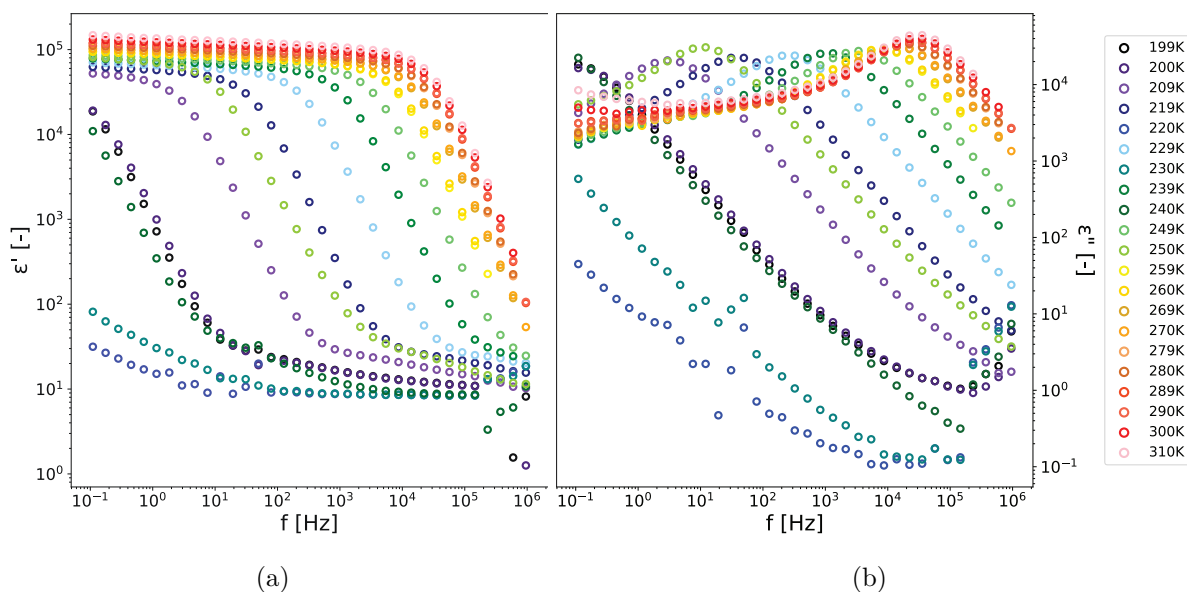
Spracovanie experimentálnych dát bolo realizované pomocou programovacieho jazyka *Python*. V prvom rade bolo potrebné získať priemerné hodnoty permitivity z viacerých meraní pri jednej frekvencii a odstrániť odľahlé hodnoty, aby sa minimalizovala chyba merania. Takýmto spôsobom boli vopred odstránené merania pri teplote 160–180 K pre IL a SPE z dôvodu chybovosti merania pri nízkych teplotách.

Výsledky

Iónová kvapalina

Na Obr. 3.5 sú zobrazené frekvenčné závislosti komplexnej permitivity IL vynesené do grafov s log-log rozložením.

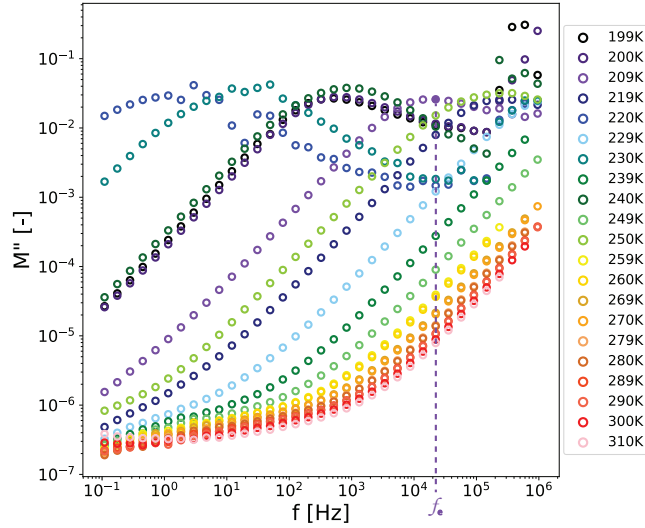
Pri nízkych frekvenciách je predpokladaný nárast ε' , spôsobený polarizáciou elektród. Tento jav polarizácie nastáva, keď je znemožnené iónom pokračovať v pohybe a ostávajú blokované pri povrchu elektród. To vedie k vzniku vrstiev priestorového náboja, v ktorých klesá napätie. Pokles napätia spôsobí pri nízkych frekvenciách polarizáciu materiálu a skoro úplné vymiznutie elektrického poľa v objeme vzorky [7]. Avšak pre [BMPYR][TFSI] tento efekt nie je dostatočne zreteľný a prejavuje sa viac ako plató. S rastúcou teplotou merania je čiastočne badateľný posun polarizačnej odpovede k vyšším frekvenciám. Polarizáciu nie je možné vôbec pozorovať pre teploty 199 K, 200 K, 220 K, 230 K, 240 K. Schodovitý pokles ε' pri rastúcej frekvencii znázorňuje relaxáciu, ktorá sa vo frekvenčných závislostiach ε'' prejaví ako výrazné lokálne maximum. Imaginárna časť permitivity predstavuje analógiu k reálnej zložke konduktivity cez vzťah $\sigma' = \varepsilon''\varepsilon_0\omega$, kde frekvencia $\omega = 2\pi f$ [s^{-1}].



Obr. 3.5: (a) [BMPYR][TFSI]: (a) reálna zložka permitivity, (b) imaginárna zložka permitivity

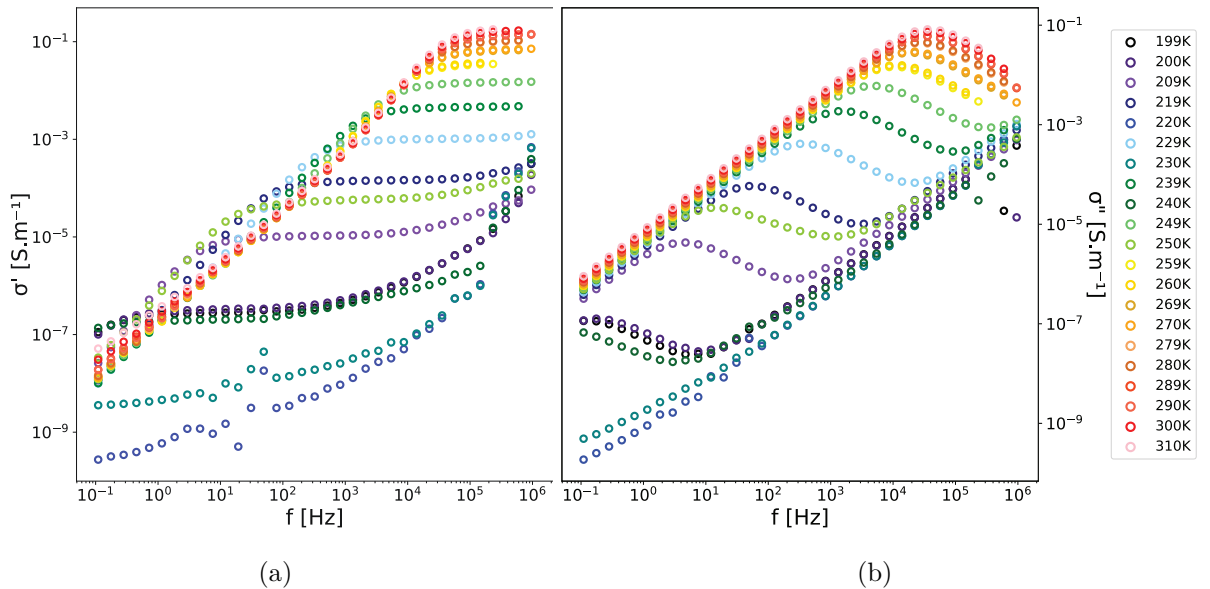
$M''(f)$ bol použitý na nájdenie charakteristickej frekvencie ω_e ($\omega_e = 2\pi f_e$) pre IL. Ako môže byť pozorované na Obr. 3.6, jedná sa o frekvenciu, ktorá zodpovedá vrcholu elektrického modulu. Pri vyšších teplotách sa očakáva, že tieto vrcholy budú pri vyšších f , ktoré toto meranie už nezahŕňalo. Získané boli preto modelovaním referenčného priebehu M'' pri teplote 209 K na viditeľné úseky.

Charakteristická frekvencia slúži k charakterizácii pohybu iónov, vyjadruje kedy začne byť SPE elektricky vodivým. Vďaka nej je možné určiť relaxačný čas ($\tau_e = \frac{1}{\omega_e}$), ktorý zodpovedá miere preskokov iónov v neusporiadanom systéme polyméru. Použitím ω_e je možné zobrazit prekryv spektier konduktivity elektrolytov, ktorý vypovedá o všeobecnom tvare priebehu σ' .



Obr. 3.6: [BMPYR][TFSI]—Imaginárna časť elektrického modulu M'' a určená f_e

Frekvenčná závislosť konduktivity vypočítanej z ε_{rs}^* cez vzorec (3.4) pre merané teploty je zobrazená na Obr. 3.7.



Obr. 3.7: [BMPYR][TFSI]: (a) reálna zložka konduktivity, (b) imaginárna zložka konduktivity

Z priebehu reálnej zložky je jasná prítomnosť relaxačných procesov pri vyšších teplotách, u ktorých sa predpokladá súvislosť s polarizáciou elektród na nízkych frekvenciách. Taktiež je možné určiť z priebehu σ' platá, zodpovedajúce jednosmernej (dc) konduktivity (σ_0). Pri nižších teplotách naopak prevláda dielektrická relaxácia, ktorá sa prejavuje nárastom konduktivity pri vyšších frekvenciách.

Pevné polymérne elektrolyty

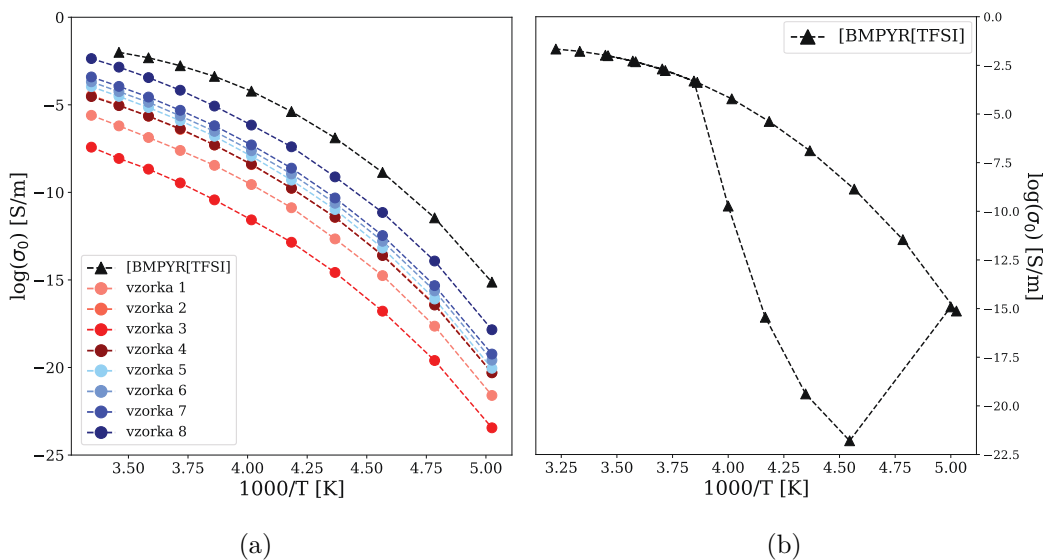
V prípade pevných polymérnych elektrolytov bol postup analýzy a následnosť výsledkov obdobný ako u [BMPYR][TFSI]. Frekvenčne závislé spektrá imaginárneho elektrického modulu boli použité na určenie charakteristickej frekvencie pre jednotlivé vzorky pri meraných teplotách. Keďže permitivita je paralelou ku konduktivity, tak v nasledujúcom popise sa bude tento text venovať už len reálnej časti konduktivity. Z priebehov vodivosti boli určené platá σ_0 , ktoré boli spolu s charakteristickou frekvenciou použité na vytvorenie normalizovaného zobrazenia. Vodivostné spektrá jednotlivých vzoriek elektrolytov spolu s normalizovanými priebehmi konduktivity pre vybrané teploty sú k nahliadnutiu v prílohe B.

Prvá skupina vzoriek elektrolytov 1–4 bola pripravovaná rovnako dlhú dobu pri odlišných teplotných podmienkach. Vplyv teploty mal najväčší dopad na výsledný stupeň kryštalickej štruktúry. Vzorka 1, ktorá by mala mať najvyššie percento kryštalinity má pre merané teploty 199 K a 200 K najnižšie hodnoty konduktivity. Pre elektrolyty 2 až 4 klesala kryštalinita s rastúcou teplotou pri spracovaní a množstvom vypareného rozpúšťadla. Nárast konduktivity vzoriek 2, 4 oproti vzorke 1 je badateľný. Avšak očakávanie lepšej vodivosti s nárastom amorfnej fázy vzoriek je už zanedbateľne malý. V prípade elektrolytu 3 museli byť odstránené merania pri teplote 199 K a 200 K z dôvodu chybovosti merania. Celkovo priebeh σ' vykazuje značne nižšie hodnoty konduktivity oproti ostatným trom SPEs. Tu vyvstáva možnosť spochybnit celkové meranie, lebo vodivosť by mala byť vyššia aspoň pri porovnaní s prvým elektrolytom, ale nie je tomu tak. U všetkých štyroch elektrolytov meraním pri vyšších teplotách (približne 240 K a vyššie) prevažuje vplyv elektródovej polarizácie, ktorý je charakteristický zhruba lineárnym nárastom vodivosti s rastúcou frekvenciou. Pre vzorky 1, 3, 4 je značná okrem elektródovej polarizácie aj iná relaxácia pri frekvencii desiatok hertzov. Naopak pri meraní za nižších teplôt je výraznejšia dielektrická relaxácia, pri ktorej dochádza k transportu elektrického náboja.

Druhá várka elektrolytov 5–8, ktorá boli pri príprave vystavené teplote 120 °C rôzne dlhý čas, má vo vodivostnom spektre zastúpený vplyv polarizačného javu elektród a dielektrickú relaxáciu rovnako, ako tomu bolo aj pri prvej skupine

elektrolytov. Ako vyplýva z Tab. 3.2 s rastúcim časom klesá relatívna kryštalinita vzoriek. Naproti tomu je viditeľný nárast konduktivity, čo splňuje očakávania. Vzorka 8, ktorá je najviac amorfná a je najbližšie štruktúrov podobná iónovej kvapaline [BMPYR][TFSI] má najvyššieho hodnoty vodivosti. Tieto zmeny úrovne konduktivity je na prvý pohľad možné pozorovať z priebehov na Obr. B.5, Obr. B.6, Obr. B.7 a Obr. B.8 pri teplotách 199 K a 200 K.

Elektrolyty 8, 7, 6 a 4, ktoré sa amorfnou štruktúrou blížia IL majú pri teplotách 210 K, 220 K, 230 K, 240 K a 250 K iný charakteristický priebeh σ' ako pri zvyšných. Táto skutočnosť je pozorovaná aj na Obr. 3.7 (a) $\sigma'(f)$ [BMPYR][TFSI]. Vzorka 5, ktorá má vyššiu hodnotu kryštalinity a ako elektrolyt 4, avšak elektrickú vodivosť je zrovnateľná. Tento fakt naznačuje tomu, že dve skupiny elektrolytov by mohli byť pripravené z odlišnej šarže, tým pádom ich ťažko medzi sebou porovnávať. Avšak, je možné konštatovať, že teoretický predpoklad nárastu konduktivity pri klesajúcej kryštalinitate je potvrdený. Zároveň pevný elektrolyt 8 vykazuje najlepšie hodnoty elektrickej vodivosti.



Obr. 3.8: Teplotná závislosť dc konduktivity: (a) všetky analyzované vzorky pri klesajúcej teplote, (b) [BMPYR][TFSI] celý teplotný priebeh

Na Obr. 3.8 je zobrazená teplotná závislosť dc konduktivity v arrheniusovom grafe. Pre IL ako je vidieť na Obr. 3.8 (b) sa pri náraste teploty prejavila zmena skupenstva z pevného na kvapalnú hystereznou slučkou. Tá je vysvetľovaná zvýšenou vlhkosťou vo vnútri meracieho zariadenia a podchladením IL pod teplotu topenia [34]. Tento jav sa prejavuje aj u elektrolytov, ktoré sa štruktúrou viac približujú IL. To má práve za následok aj rozdielny priebeh reálnej konduktivity nameranej pri rastúcich teplotách (210 K, 220 K, 230 K, 240 K a 250 K). Z toho dôvodu je nasledujúca verifikácia modelov vodivosti robená len pre merania z klesajúcich teplôt.

Teplotnú závislosť konduktivity tiež popisuje Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) rovnica:

$$\sigma_0(T) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T - T_g)}\right), \quad (3.5)$$

kde σ_∞ je maximum konduktivity [S/m], k_B je Boltzmanova konštanta ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K), T je termodynamická teplota v K, T_g [K] predstavuje teplotu skleného prechodu (prechod medzi skupenstvami) a E_a je aktivačná energia v meV potrebná k vzniku elektrickej vodivosti. Fitovaním rovnice (3.5) na úseky teplotnej závislosti σ_0 pre klesajúcu teplotu boli zistené jej parametre, ktoré charakterizujú IL a vzorky SPEs.

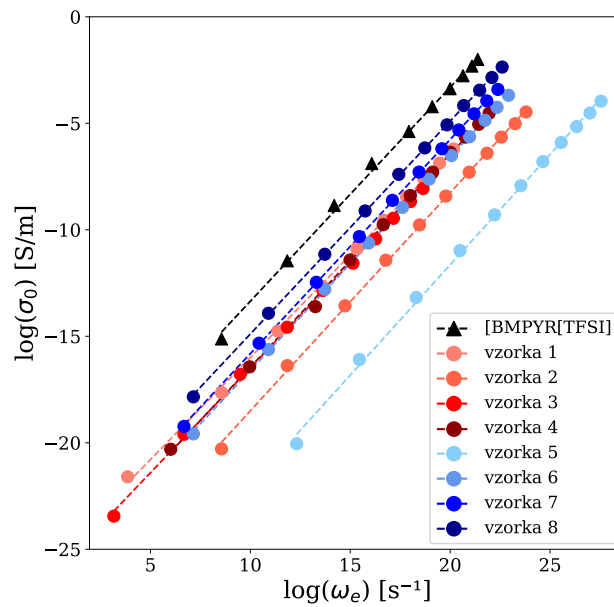
Aby sa analyzovaná IL stala elektricky vodivou potrebuje aktivačnú energiu 20,90 meV. Tá je nižšia ako E_a elektrolytov, čo potvrdzuje, že zo skúmaných materiálov najlepšie vedie elektrický prúd. σ_∞ IL je 3,73 S/m a jej teplota skleného prechodu je 178,66 K. Parametre získané pomocou VFT vzťahu pre elektrolyty sú uvedené v Tab. 3.3.

Tab. 3.3: Parametre SPEs získané fitovaním VFT rovnice

vzorka	podmienky prípravy (čas a teplota)	E_a [meV]	T_g [K]	σ_∞ [S/m]
1	90 s 80 °C	44,51	160,82	5,06
2	90 s 100 °C	57,92	165,75	2,80
3	90 s 120 °C	65,22	151,55	4,39
4	90 s 150 °C	34,50	165,79	5,62
5	90 s 120 °C	43,64	168,43	3,48
6	210 s 120 °C	28,28	169,33	6,19
7	330 s 120 °C	33,59	170,56	4,26
8	600 s 120 °C	28,57	174,69	3,90

Pre vzorky 5 až 8 T_g rastie s klesajúcou kryštalinitou. U zvyšných štyroch vzoriek je očakávaný rovnaký trend, ale ten sa nepotvrdil. Ako je vidieť z grafu 3.8, teplotné závislosti konduktivity vzoriek 2 a 4 sa prekrývajú, čo by vysvetlovalo, že hodnoty parametru T_g sa od seba odlišujú zanedbateľne. Hodnoty parametrov pre elektrolyt 3 nie sú relevantné, kvôli sporným výsledkom celkového merania. So zvyšujúcou sa amorfnou fázou, inými slovami poklesom kryštalickej fázy dochádza k nárastu vodivosti. To by malo byť podmienené tiež poklesom E_a , potrebnej k tomu aby sa materiál stal elektricky vodivým. Tento predpoklad je do určitej miery zachovaný pre postupnosť SPE 5,6 a 8. Neočakávané správanie ostatných hodnôt E_a môže byť pripísané výberu rozsahu hodnôt vstupujúcich do VFT rovnice alebo celkovému spôsobu fitovania programu. Keďže sa zdá, že parameter E_a je kompenzovaný σ_∞ a váha ich vplyvu sa mení.

Na popis konduktivity sa dá pozerat aj cez vzťah Barton-Nakajima-Namikawa (BNN), ktorý je založený na empirických predpokladoch korelácie medzi jednosmernou a striedavou (ac) konduktivitou. To znamená, že dc a ac konduktivita sú spôsobené rovnakými mechanizmami. V logaritmickej merítke je zobrazená $\sigma_0(\omega_e)$, kde charakteristická frekvencia predstavuje frekvenciu, pri ktorej sa straty z dc vodivosti sa rovnajú stratám ac vodivosti [32]. Z Obr. 3.9 je zrejma platnosť vzťahu BNN pre $\sigma_0 \sim \omega_e$ pre všetky merané vzorky.



Obr. 3.9: BNN vzťah— σ_0 ako funkcia ω_e

4 Model elektrickej vodivosti a jeho verifikácia

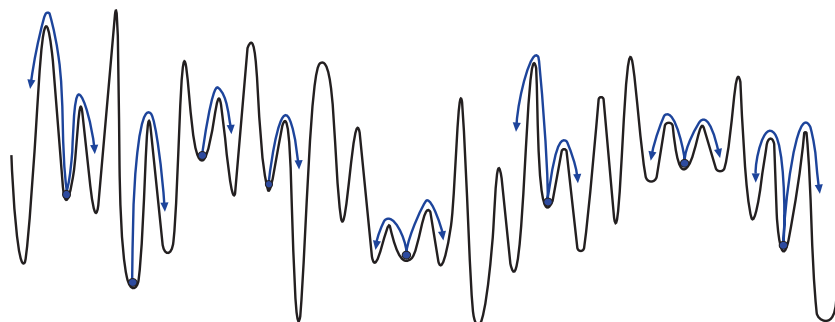
4.1 Mechanizmus transportu náboja

Transport náboja prebiehajúci v materiáloch je popísaný veľkým množstvom mechanizmov od základného ohmického transportu (odpor) cez Poole–Frenkelov hopping až po Fowler–Nordheim tunelovanie [31]. Avšak všetky tieto mechanizmy sa spájajú s transportom náboja pomocou elektrónov.

V prípade pevných polymérnych elektrolytov na báze IIs sa prenos uskutočňuje iónmi. Ich pohyb nie je možné vysvetliť tradičnými princípmi kvantovej mechaniky, lebo sa jedná o podstatne ťažšie častice ako elektróny. V prípade látok analyzovaných v tejto práci sa uplatňuje skokové vedenie nosičov náboja (iónov), ktoré je typické pre tento typ materiálu pri frekvenciách nižších ako 100 GHz [7].

Iónový "hopping"

Iónový hopping predstavuje mechanizmus transportu náboja vo forme iónov na krátke vzdialenosti. Vyskytuje sa hlavne v látkach pevného skupenstva s neusporiadanou štruktúrou kryštalickej mriežky. V rámci tejto mriežky môžu ióny preskakovať z jednej polohy do druhej cez prázdne miesta v štruktúre. V rámci štruktúry je na týchto miestach rozdielne rozloženie potenciálnej energie. Preto ióny, ktoré chcú zmeniť svoju polohu musia náhodne prekonať efektívne hĺbky a výšky energetickej bariéry ako je znázornené na Obr. 4.1. Tento proces vysvetľuje existenciu iónovej konduktivity v neusporiadaných pevných látkach, ktorá je závislá na náboji iónov, počtu pohyblivých iónov a na tom ako dobre sa vedú pohybovať. Ióny ako nosiče náboja svojím pohybom potom vytvárajú elektrickú odozvu, ktorá sa detekuje [7].



Obr. 4.1: Preskakovanie iónov v neusporiadanej oblasti [7]

4.2 Model

Za akých teplotných a frekvenčných podmienok a akým spôsobom k hoppingu dochádza popisuje obrovské množstvo modelov. Neexistuje jeden univerzálny model, lebo sa jedná o variabilnú problematiku v závislosti na konkrétnom materiáli, ktorý je študovaný. V prípade vzoriek analyzovaných v tejto práci boli verifikované nasledujúce dva modely.

Jonscherova univerzálna dielektrická odozva s úpravou Almonda a Westa (AW) je štandardný model, ktorý sa používa pre popis vodivosti pri frekvenciách pod 100 MHz,

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_e} \right)^n \right]. \quad (4.1)$$

V tomto vzťahu n figuruje ako koncentrácia pohyblivých iónov a jeho hodnota môže nadobúdať hodnôt v rozsahu $0 < n < 1$. AW formulácia Jonscherova mocninného zákona stotožňuje charakteristickú frekvenciu s rýchlosťou preskokov v obmedzenom rozsahu pohybu, tam a späť [7].

Dyreho model (model náhodnej voľnej energetickej bariéry) [6] charakterizuje iónovú vodivosť v neusporiadanom systéme vo vysokofrekvenčných častiach. Opisuje ju cez relaxačný čas τ_e v sekundách, ktorý je rovný reciprokej hodnote ω_e [s^{-1}] a cez σ_0 [S/m], ktorú predstavujú platá σ' a matematicky je vyjadrený rovnicou,

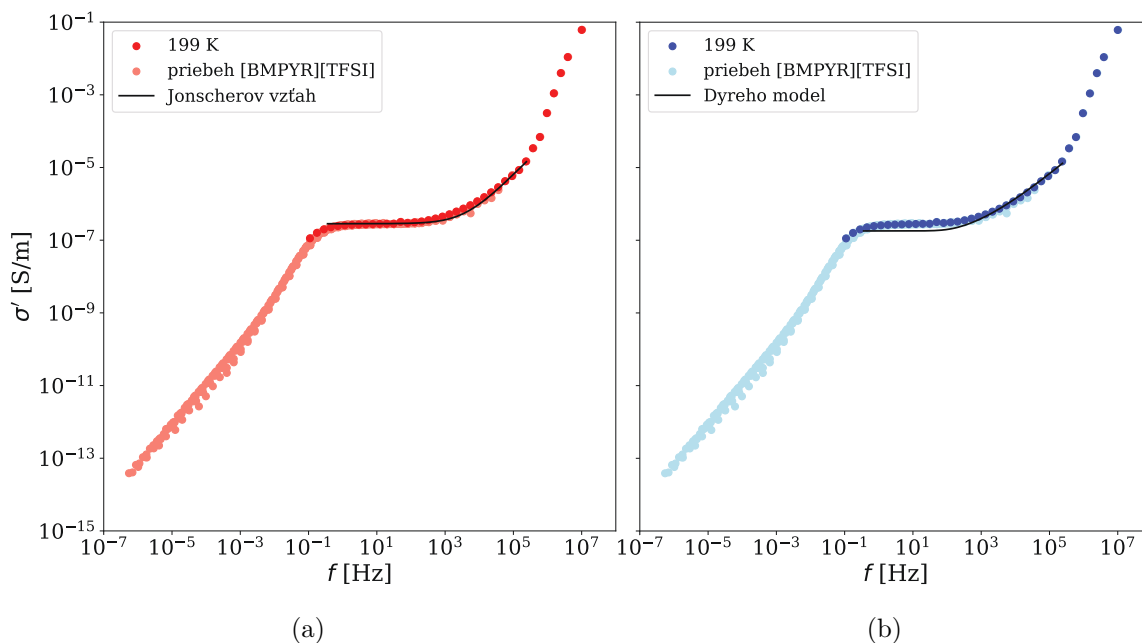
$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left(\frac{j\omega\tau_e}{\ln(1 + j\omega\tau_e)} \right). \quad (4.2)$$

Predpokladá preskakovanie nosičov náboja v náhodne energetickejši premenlivej štruktúre a teda, že prenos je podmienený schopnosťou nosiča prekonať náhodné rozloženie energetickej bariéry v priestore [28].

4.3 Verifikácia

Modely iónovej vodivosti boli verifikované fitovaním rovníc (4.1) a (4.2) na normalizovaný priebeh σ . Normalizáciou bol dosiahnutý prekryv spektier konduktivity pre klesajúce teploty a získaný tvar konduktivity, ktorý by mal empiricky súhlasiť s priebehom, pri ktorejkoľvek teplote. Priebeh normalizovanej σ bol následne presunutý do pozície priebehu pri referenčnej teplote 199 K pre IL a 209 K pre vzorky elektrolytov. Treba podotknúť, že fitovanie nebolo uskutočnené v celom rozsahu konduktivity, ale len vo vybranom úseku, ktorý zodpovedá jednosmernej konduktivitě a dielektrickej relaxácii. Úsek elektródovej polarizácie pri nižších frekvenciách nebol braný do úvahy.

Na Obr. 4.2 je grafické zobrazenie fitovania (a) Jonscherovho vzťahu a (b) Dyreho modelu pre priebeh vodivosti iónovej kvapaliny [BMPYR][TFSI]. Zvyšné grafické prevedenia modelov pre SPEs sú v prílohe C.



Obr. 4.2: Fitovanie modelov konduktivity pre [BMPYR][TFSI]: (a) Jonscherov vzťah s AW modifikáciou, (b) Dyreho model

Na vyhodnotenie presnosti jednotlivých fitov bola stanovená stredná kvadratická odchýlka (RMSE) modelovaných kriviek od skutočného priebehu. RMSE IL pre Jonscherov model je $1,05 \cdot 10^{-7}$ S/m. Fitovaním Dyreho modelu na frekvenčne závislú konduktivitu bola dosiahnutá RMSE $2,23 \cdot 10^{-7}$ S/m. RMSE fitov pevných polymérnych elektrolytov sú sumarizované v Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Výsledky fitovania Jonscherovho vzťahu a Dyreho modelu pre elektrolyty

vzorka	príprava (čas a teplota)	RMSE Jonscher [S/m]	RMSE Dyre [S/m]	model konduktivity
1	90 s 80 °C	$4,01 \cdot 10^{-8}$	$4,73 \cdot 10^{-8}$	Jonscher
2	90 s 100 °C	$5,59 \cdot 10^{-8}$	$5,58 \cdot 10^{-8}$	Dyre
3	90 s 120 °C	$7,64 \cdot 10^{-9}$	$7,63 \cdot 10^{-9}$	Dyre
4	90 s 150 °C	$9,10 \cdot 10^{-8}$	$9,08 \cdot 10^{-8}$	Dyre
5	90 s 120 °C	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$	Jonscher
6	210 s 120 °C	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	Dyre
7	330 s 120 °C	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$	Jonscher
8	600 s 120 °C	$6,18 \cdot 10^{-7}$	$7,02 \cdot 10^{-7}$	Jonscher

Výsledky verifikácie oboch modelov naznačujú, že Jonscherov mocninný zákon s AW formalizáciou lepšie vystihuje mechanizmy iónovej vodivosti prebiehajúce v systéme [BMPYR][TFSI]. Vzorky elektrolytov 7 a 8 tiež lepšie popisuje Jonscherov vzťah, čo je dané ich podobnosťou s iónovou kvapalinou. Sú najviac amorfné a ich teplotná závislosť je najbližšie k IL, čo je vidieť na 3.8 (a). U ostatných vzoriek, ktoré majú relatívnu kryštalinitu aspoň 60 % je rozdiel medzi dvoma modelmi skoro zanedbateľný, ale predsa len sa zdá, že Dyreho model popisuje pohyb iónov vhodnejšie. Do veľkej miery ovplyvnil RMSE modelov správny výber rozsahu fitovaných hodnôt. Pre vzorky 2–4 hodnoty konduktivity pri vyšších frekvenciách najviac vplývali na výsledok odchýlok. Pri vyšších kmitočtoch sa molekuly materiálu pohybujú rýchlejšie a s väčšou energiou. Majú tendenciu k pohybu chaotickejšiemu a vo väčšom priestore štruktúry. To vysvetľuje väčšiu presnosť fitu Dyreho modelu, ktorý predpokladá preskakovanie iónov v celom priestore neusporiadanej štruktúry elektrolytu. Konduktivitu vzoriek elektrolytov 1 a 5 lepšie vyjadruje Jonscherov model. Je možné, že pre tieto SPEs už vplyv vyšších frekvencií nie je dostatočný, preto pohyb iónov viac objasňuje všeobecnejší model.

Jonscherov vzťah je popis konduktivity, ktorý je založený a preskakovaní iónov v systéme tam a späť. Takýto spôsob iónovej vodivosti prebieha v [BMPYR][TFSI] a v elektrolytoch, ktoré sa tejto IL štruktúrne najviac blížia. Keďže sa jedná o všeobecnejší popis konduktivity, tak je ním možné vysvetliť pohyb iónov v podstate pre všetky vzorky SPEs. Avšak vplyvom vyšších frekvencií môže dôjsť k zmene rozsahu pohyblivosti iónov, ktorých preskakovanie už lepšie charakterizuje Dyreho model.

5 Využitie v ampérometrických senzoroach

5.1 Účinnosť senzorov

V prípade ampérometrických senzorov zohráva rozhranie pracovná elektróda/elektrolyt významnú úlohu. Toto rozhranie vplýva na citlivosť senzorov a na parametre s ňou súvisiace. V práci Sedláka a spol. [27] už bolo preukázané, že rôzna intenzita vyparovania rozpúšťadla vedie k modifikácii kryštalinity pevného polymérneho elektrolytu. Táto zmena štruktúry má za následok zmenu vodivosti. Konkrétne sa mení veľkosť sférolitov, dochádza k poklesu kryštalinity a teda narastá amorfná fáza elektrolytu, vďaka čomu rastie elektrická vodivosť a blíži sa hodnotám iónovej kvapaliny. Zvýšenie citlivosti ampérometrických senzorov je tiež dané zväčšením aktívnej kontaktnej plochy na rozhraní pracovná elektróda/SPE. Tú je možné zväčšiť alternovaním morfológie pevného elektrolytu pri jeho spracovaní a príprave riadeným vyparovaním rozpúšťadla. Taktiež dochádza k ovplyvneniu konduktivity elektrolytu, ktorá narastá spolu s maximálnou úrovňou prúdovej odozvy. Mikroštruktúra pevného polymérneho elektrolytu je teda hlavným faktorom vplývajúcim na výslednú citlivosť senzoru a súvisiace parametre.

5.2 Konkrétna aplikácia

Potenciál majú hlavne v ampérometrických senzoroach plynov, kde by nahradili tradičné kvapalné elektrolyty, ktoré sa potýkajú s problémom prchavosti elektrolytu, kvôli čomu klesá ich životnosť. Taktiež pri nich hrozí určité riziko úniku elektrolytu, vďaka čomu môže dôjsť k poškodeniu elektrických obvodov v senzore [15]. Pevné polymérne elektrolyty na báze iónových kvapalín boli skúmané v iných prácach ako perspektívne média do ampérometrických senzorov na detekciu ethylénu [15] alebo NO_2 [14]. SPE prinášajú so sebou príležitosť prípravy pomocou aditívnych technológií, ktoré by umožnili jednoduchú hromadnú výrobu za pomerne nízke náklady na pevné aj pružné podklady. Avšak v porovnaní s dnes bežnými senzormi plynov je ich výkonnosť relatívne malá. Aby bolo možné pripraviť komerčne konkurencieschopný senzor sú vyžadované ďalšie výskumy v tejto oblasti elektrolytov [15].

Záver

V rámci tejto bakalárskej práce bola vykonaná analýza elektrických vlastností ôsmich polymérnych elektrolytov na báze iónovej kvapaliny PVDF/NMP/[BMPYR][TFSI] a iónovej kvapaliny [BMPYR][TFSI], ktorá je ich zložkou.

Výsledky analýzy experimentálnych dát potvrdili, že najlepšiu konduktivitu má IL. S ohľadom na podmienky prípravy sa menila kryštalická fáza PVDF a morfológia elektrolytov. Relatívna kryštalinita elektrolytov klesala so zvyšovaním percenta vypareného rozpúšťadla NMP. Poklesom kryštalinity narastala amorfná fáza a došlo k zvýšeniu elektrickej vodivosti elektrolytov, lebo sa vzorky SPE štruktúrne viac blížili IL. Z toho vyplýva, že čas aj teplota použitá pri príprave elektrolytov zohrávajú úlohu pri návrhu správnych vlastností SPE. Pričom použitie jednej teploty a predlžovanie času, počas ktorého jej boli vystavené prinieslo výraznejší nárast elektrickej vodivosti.

Ďalej boli verifikované dva modely iónovej vodivosti: Jonscherova univerzálna dielektrická odozva s AW úpravou a Dyreho model. Jonscherov vzťah lepšie vystihuje vodivostné mechanizmy vyskytujúce sa v IL a vo vzorkách elektrolytov jej najviac podobným. Keďže sa jedná o všeobecnejší model, ktorý uvažuje pohyb nosičov náboja tam a späť v obmedzenom rozsahu, tak dobre popisuje konduktivitu vo všetkých vzorkách SPE. Avšak vplyvom vyšších frekvencií, môže dôjsť k pohybu iónov v priestore do rôznych smerov a tento mechanizmus lepšie popisuje práve Dyreho model.

SPE na báze iónových kvapalín majú sľubnú budúcnosť nie len ako médium v ampérometrických senzoch na detekciu plynov, ale celkovo ako materiál v elektrotechnickom odvetví. Kým sa však stanú bežne používané čaká ich ešte dlhá cesta výskumu.

Literatúra

- [1] ANDERKO, Andrzej, Peiming WANG a Marshall RAFAL. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2002, **194-197**, 123-142 [cit. 2022-10-11]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-3812(01)00645-8
- [2] AWANG, F. F., M. F. HASSAN a K. H. KAMARUDIN. Study on ionic conductivity, dielectric and electrochemical properties of solid polymer electrolyte for battery applications. *Ionics* [online]. 2022, **28**(3), 1249-1263 [cit. 2022-12-05]. ISSN 0947-7047. Dostupné z: doi:10.1007/s11581-022-04444-3
- [3] BACHMAN, John Christopher, Sokseiha MUY, Alexis GRIMAUD, et al. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chemical Reviews* [online]. 2016, **116**(1), 140-162 [cit. 2022-10-21]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00563
- [4] CHANG, Byoung-Yong a Su-Moon PARK. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* [online]. 2010, **3**(1), 207-229 [cit. 2022-11-21]. ISSN 1936-1327. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.anchem.012809.102211
- [5] CHEN, Lichan, Danjun HUANG, Shuyan REN, Yuwu CHI a Guonan CHEN. Carbon Dioxide Gas Sensor Based on Ionic Liquid-Induced Electrochemiluminescence. *Analytical Chemistry* [online]. 2011, **83**(17), 6862-6867 [cit. 2022-10-28]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac201067u
- [6] DYRE, Jeppe C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *Journal of Applied Physics* [online]. 1988, **64**(5), 2456-2468 [cit. 2022-12-03]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.341681
- [7] DYRE, Jeppe C, Philipp MAASS, Bernhard ROLING a David L SIDEBOTTOM. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. *Reports on Progress in Physics* [online]. 2009, **72**(4) [cit. 2022-12-08]. ISSN 0034-4885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/72/4/046501
- [8] FARIDBOD, Farnoush, Mohammad REZA, Parviz NOROUZI, Siavash RIAHI a Hamid RASHEDI. Application of Room Temperature Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors. In: KOKORIN, Alexander, ed. *Ionic Liquids: Applications and Perspectives* [online]. InTech, 2011, 2011-02-21 [cit. 2022-10-28]. ISBN 978-953-307-248-7. Dostupné z: doi:10.5772/14702

- [9] HARPER, Alice a Mark R. ANDERSON. Electrochemical Glucose Sensors- Developments Using Electrostatic Assembly and Carbon Nanotubes for Biosensor Construction. *Sensors* [online]. 2010, **10**(9), 8248-8274 [cit. 2022-10-28]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s100908248
- [10] HEFTER, Glenn a Richard BUCHNER. Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solutions. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2020, **92**(10), 1595-1609 [cit. 2022-11-28]. ISSN 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1515/pac-2019-1011
- [11] KALAŠOVÁ, Alžbeta a Anežka TOUŠKOVÁ. *Chémia a fyzikálna chémia pre elektrotechnikov: celoštátna vysokoškolská učebnica pre elektrotechnické fakulty vysokých škôl*. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia chemickej literatúry (Alfa).
- [12] KAUR, Gagandeep, Harsh KUMAR a Meenu SINGLA. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2022, **351** [cit. 2022-10-28]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2022.118556
- [13] KOCH, Sabine, Peter WOIAS, Leonhard K. MEIXNER, Stephan DROST a Hans WOLF. Protein detection with a novel ISFET-based zeta potential analyzer. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 1999, **14**(4), 413-421 [cit. 2022-10-28]. ISSN 09565663. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-5663(99)00008-1
- [14] KUBERSKÝ, P., T. SYROVÝ, A. HAMÁČEK, S. NEŠPŮREK a L. SYROVÁ. Towards a fully printed electrochemical NO₂ sensor on a flexible substrate using ionic liquid based polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **209**, 1084-1090 [cit. 2023-05-21]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.12.116
- [15] KUBERSKÝ, Petr, Jiří NAVRÁTIL, Tomáš SYROVÝ, Petr SEDLÁK, Stanislav NEŠPŮREK a Aleš HAMÁČEK. An Electrochemical Amperometric Ethylene Sensor with Solid Polymer Electrolyte Based on Ionic Liquid. *Sensors* [online]. 2021, **21**(3) [cit. 2023-05-21]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s21030711
- [16] LEI, Zhigang, Biaohua CHEN, Yoon-Mo KOO a Douglas R. MACFARLANE. Introduction: Ionic Liquids. *Chemical Reviews* [online]. 2017, **117**(10), 6633-6635 [cit. 2022-10-27]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.7b00246
- [17] MARTINOIA, Sergio a Paolo MASSOBRIO. ISFET—neuron junction: circuit models and extracellular signal simulations. *Biosensors and Bioelectronics*

- [online]. 2004, **19**(11), 1487-1496 [cit. 2022-10-28]. ISSN 09565663. Dostupné z: doi:10.1016/j.bios.2003.12.003
- [18] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: BEN - technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [19] MOUSAVI, Maral P.S., Mohamed K. ABD EL-RAHMAN, Edward K.W. TAN, Haakon H. SIGURSLID, Nooralhuda ARKAN, John S. LANE, George M. WHITESIDES a Philippe BÜHLMANN. Ionic liquid-based reference electrodes for miniaturized ion sensors: What can go wrong?. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2019, **301** [cit. 2022-10-28]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2019.127112
- [20] NGAI, Koh Sing, S. RAMESH, K. RAMESH a Joon Ching JUAN. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics* [online]. 2016, **22**(8), 1259-1279 [cit. 2022-11-19]. ISSN 0947-7047. Dostupné z: doi:10.1007/s11581-016-1756-4
- [21] OLDIGES, K., D. DIDDENS, M. EBRAHIMINIA, et al. Understanding transport mechanisms in ionic liquid/carbonate solvent electrolyte blends. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2018, **20**(24), 16579-16591 [cit. 2022-10-27]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C8CP01485J
- [22] OUDENHOVEN, J.F.M., W. KNOBEN a R. VAN SCHAIJK. Electrochemical Detection of Ammonia Using a Thin Ionic Liquid Film as the Electrolyte. *Procedia Engineering* [online]. 2015, **120**, 983-986 [cit. 2022-10-28]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2015.08.636
- [23] PARK, Jihun, David B. AHN, Joohee KIM, Eunkyung CHA, Byeong-Soo BAE, Sang-Young LEE a Jang-Ung PARK. Printing of wirelessly rechargeable solid-state supercapacitors for soft, smart contact lenses with continuous operations. *Science Advances* [online]. 2019, **5**(12) [cit. 2022-10-27]. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.aay0764
- [24] RAMESH, S. a Soon-Chien LU. Enhancement of ionic conductivity and structural properties by 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based polymer electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, **126**(S2), E484-E492 [cit. 2022-11-19]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.36790
- [25] REY-CASTRO, Carlos a Lourdes F. VEGA. Transport Properties of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride from Equilibrium Molecular

- Dynamics Simulation. The Effect of Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(29), 14426-14435 [cit. 2022-10-27]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp062885s
- [26] SANTOS-NETO, Inocência Sanches dos, Christian Diniz CARVALHO, Gilberto Balby Araújo FILHO, et al. Interdigitated Electrode for Electrical Characterization of Commercial Pseudo-Binary Biodiesel—Diesel Blends. *Sensors* [online]. 2021, **21**(21) [cit. 2022-11-20]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s21217288
- [27] SEDLÁK, Petr, Petr KUBERSKÝ, Adam GAJDOŠ, Jiří MAJZNER, Vlasta SEDLÁKOVÁ, Robert MACKŮ a Vladimír HOLCMAN. Effect of the Different Crystallinity of Ionic Liquid Based Solid Polymer Electrolyte on the Performance of Amperometric Gas Sensor. In: *7th International Electronic Conference on Sensors and Applications* [online]. Basel Switzerland: MDPI, 2020, 2020-11-14, 37- [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:10.3390/ecsa-7-08166
- [28] SEDLAK, Petr, Adam GAJDOS, Robert MACKU, Jiri MAJZNER, Vladimír HOLCMAN, Vlasta SEDLAKOVA a Petr KUBERSKY. The effect of thermal treatment on ac/dc conductivity and current fluctuations of PVDF/NMP/[EMIM][TFSI] solid polymer electrolyte. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1) [cit. 2022-11-19]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-78363-6
- [29] SHVEDENE, N. V., D. V. CHERNYSHOV a I. V. PLETNEV. Ionic liquids in electrochemical sensors. *Russian Journal of General Chemistry* [online]. 2008, **78**(12), 2507-2520 [cit. 2022-10-28]. ISSN 1070-3632. Dostupné z: doi:10.1134/S1070363208120311
- [30] SPRINGER, T. E., T. A. ZAWODZINSKI a S. GOTTFELD. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1991, **138**(8), 2334-2342 [cit. 2022-10-27]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2085971
- [31] SZE, Simon M. a Kwok K. NG. *Physics of Semiconductor Devices* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley Sons, 2006 [cit. 2023-05-19]. ISBN 9780470068328. Dostupné z: doi:10.1002/0470068329
- [32] TSONOS, Christos, Athanasios KANAPITSAS, Aristides KECHRINIOTIS a Nicholas PETROPOULOS. AC and DC conductivity correlation: The coefficient of Barton—Nakajima—Namikawa relation. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2012, **358**(14), 1638-1643 [cit. 2022-12-06]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.029

- [33] VILA, J., P. GINÉS, E. RILO, O. CABEZA a L.M. VARELA. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2006, **247**(1-2), 32-39 [cit. 2022-10-27]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/j.fluid.2006.05.028
- [34] VILA, J, C FRANJO, J M PICO, L M VARELA a O CABEZA. Temperature Behavior of the Electrical Conductivity of Emim-Based Ionic Liquids in Liquid and Solid States. *Portugaliae Electrochimica Acta* [online]. 2007, **25**(1), 163-172 [cit. 2022-10-27]. ISSN 1647-1571. Dostupné z: doi:10.4152/pea.200701163
- [35] WALEED SHINWARI, M., M. JAMAL DEEN a Dolf LANDHEER. Study of the electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor (EISFET) with applications in biosensor design. *Microelectronics Reliability* [online]. 2007, **47**(12), 2025-2057 [cit. 2022-10-28]. ISSN 00262714. Dostupné z: doi:10.1016/j.microrel.2006.10.003
- [36] WANG, Rong, Takeyoshi OKAJIMA, Fusao KITAMURA a Takeo OHSAKA. A Novel Amperometric O₂ Gas Sensor Based on Supported Room-Temperature Ionic Liquid Porous Polyethylene Membrane-Coated Electrodes. *Electroanalysis* [online]. 2004, **16**(12), 66-72 [cit. 2022-10-28]. ISSN 1040-0397. Dostupné z: doi:10.1002/elan.200302919

Zoznam symbolov a skratiek

ac	striedavý
AW	Almond-West
BioFET	biologicky citlivé tranzistory riadené poľom
BNN	vzťah Barton-Nakajima-Namikawa
CV	cyklická voltametria
dc	jednosmerný
DRS	dielektrická relaxačná spektroskopia
DSC	diferenčná skenovacia kalorimetria
EISFET	elektrolyt-izolátor-polovodičový tranzistor riadený poľom
IDE	interdigitálne elektródy
IL	iónová kvapalina – ionic liquid
ILs	iónové kvapaliny – ionic liquids
ISE	iónovo selektívne elektródy
PE	polymérne elektrolyty
RMSE	stredná kvadratická odchýlka
SPE	pevný polymérny elektrolyt – solid polymer electrolyte
SPEs	pevné polymérne elektrolyty – solid polymer electrolytes
std	smerodajná odchýlka
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman
[BMIM][BF₄]	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát
[BMIM][PF₆]	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát
[BMPYR][TFSI]	1-butyl-1-methylpyrolidínium bis(trifluórméťansulfonyl)imid
CO₂	oxid uhľičitý

NH₃		amoniak
NMP		N-metyl-pyrolidón
NO₂		oxid dusičitý
O₂		kyslík
[OMIM][PF₆]		1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát
PVDF		poly(vinylidenfluorid)
<i>D</i>	[<i>μm</i>]	priemer
<i>E_a</i>	[<i>meV</i>]	aktivačná energia
<i>f</i>	[<i>Hz</i>]	frekvencia
<i>G</i>	[<i>S</i>]	elektrická vodivosť
<i>I</i>	[<i>A</i>]	elektrický prúd
<i>k_B</i>	[<i>J/K</i>]	Boltzmanova konštanta
<i>M*</i>	[–]	komplexný elektrický modul
<i>M''</i>	[–]	imaginárna zložka elektrického modulu
<i>R</i>	[<i>Ω</i>]	elektrický odpor
<i>T</i>	[<i>K</i>]	termodynamická teplota
<i>T_g</i>	[<i>K</i>]	teplota skleného prechodu
<i>U</i>	[–]	elektrické napätie
<i>γ_c</i>	[%]	relatívna kryštalinita
<i>ΔH</i>	[<i>J/g</i>]	entalpia
<i>ε_{rs}*</i>	[–]	komplexná relatívna permitivita
<i>ε'</i>	[–]	reálna časť relatívnej permitivity (dielektrická konštanta)
<i>ε''</i>	[–]	imaginárna časť relatívnej permitivity (stratové číslo)
<i>ε₀</i>	[<i>F/m</i>]	permitivita vákua

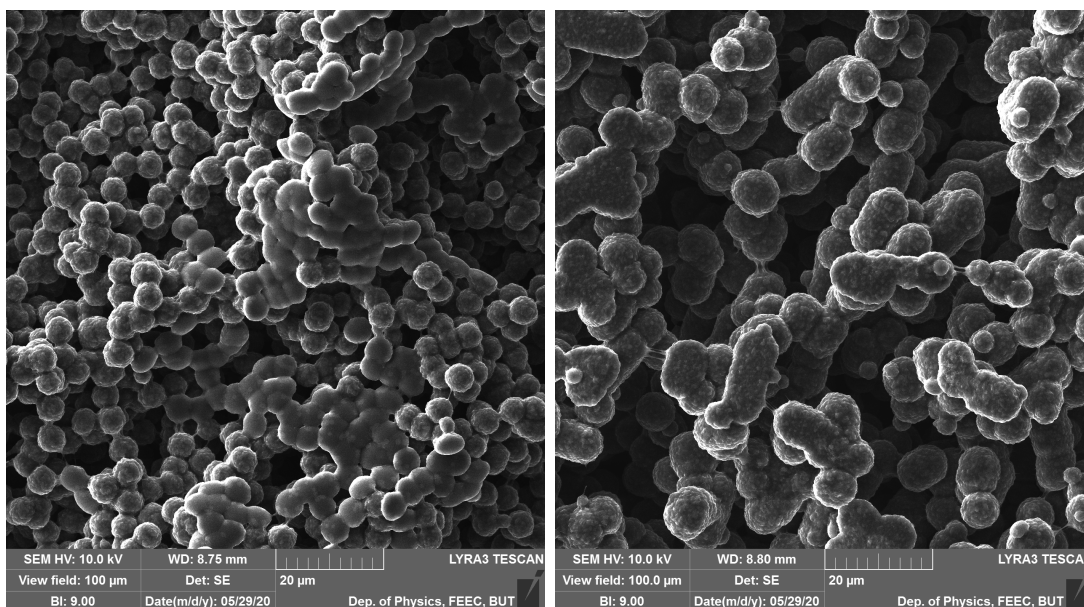
ρ	$[\Omega \cdot m]$	rezistivita
σ	$[S/m]$	konduktivita (merná elektrická vodivosť)
σ'	$[S/m]$	reálna časť konduktivity
σ''	$[S/m]$	imaginárna časť konduktivity
σ_0	$[S/m]$	jednosmerná konduktivita
σ_∞	$[S/m]$	konduktivita v nekonečnu (maximum)
τ_e	$[s]$	relaxačný čas
φ	$[-]$	hmotnostný podiel
ω	$[s^{-1}]$	uhlová frekvencia
ω_e	$[s^{-1}]$	charakteristická frekvencia

Zoznam príloh

A	Morfológia elektrolytov	50
B	Konduktivita elektrolytov	52
C	Verifikácia modelov vodivosti elektrolytov	56

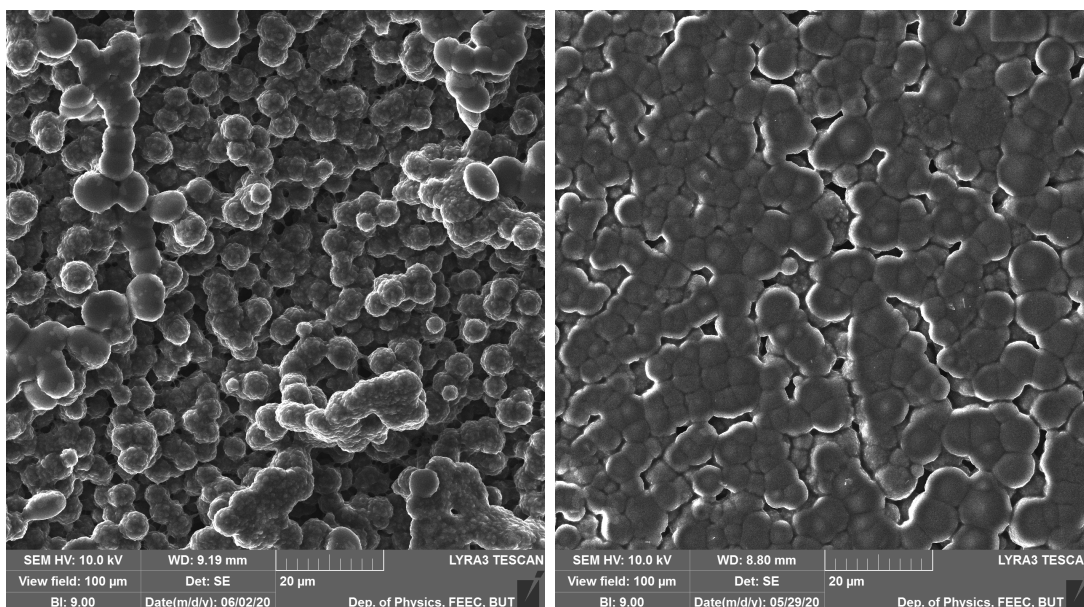
A Morfológia elektrolytov

Kryštalická štruktúra elektrolytov zobrazená použitím skenovacieho elektrónového mikroskopu pri rovnakom zväčšení. Je možné pozorovať zmenu veľkosti kryštalických útvarov (sférolitov) s rozdielnymi podmienkami prípravy vzoriek.



(a)

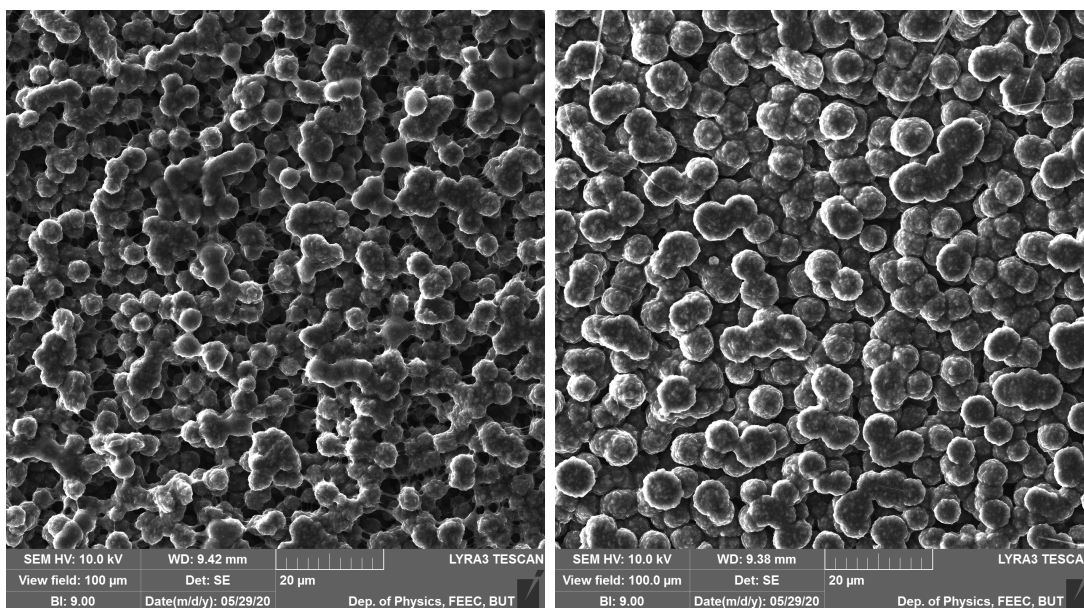
(b)



(c)

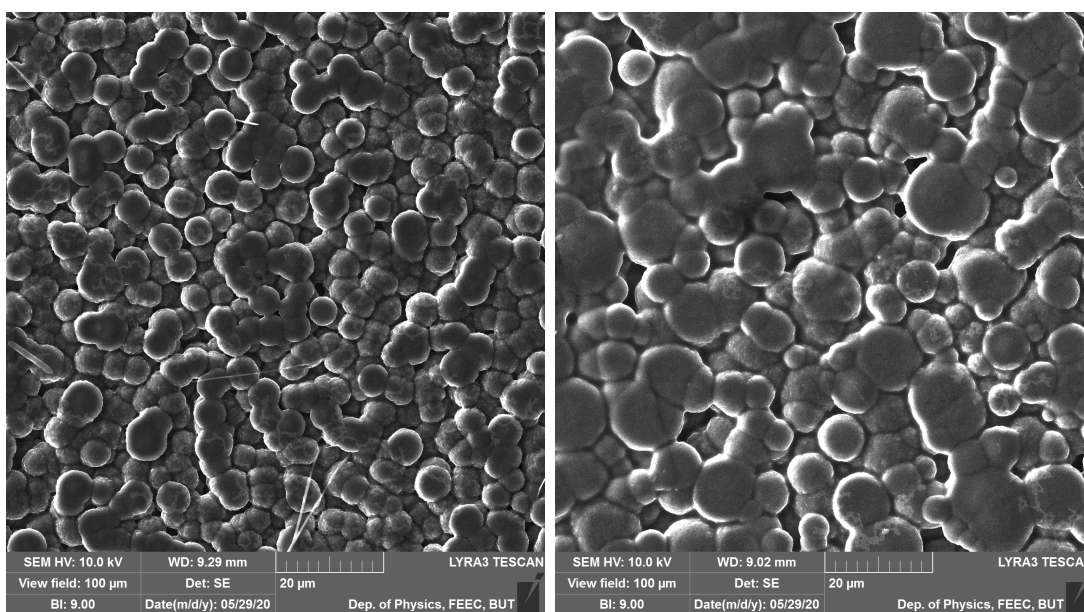
(d)

Obr. A.1: Morfológia vzoriek elektrolytov (*podmienky prípravy*) (a) SPE 1 (*90 s 80 °C*), (b) SPE 2 (*90 s 100 °C*), (c) SPE 3 (*90 s 120 °C*), (d) SPE 4 (*90 s 150 °C*)



(a)

(b)



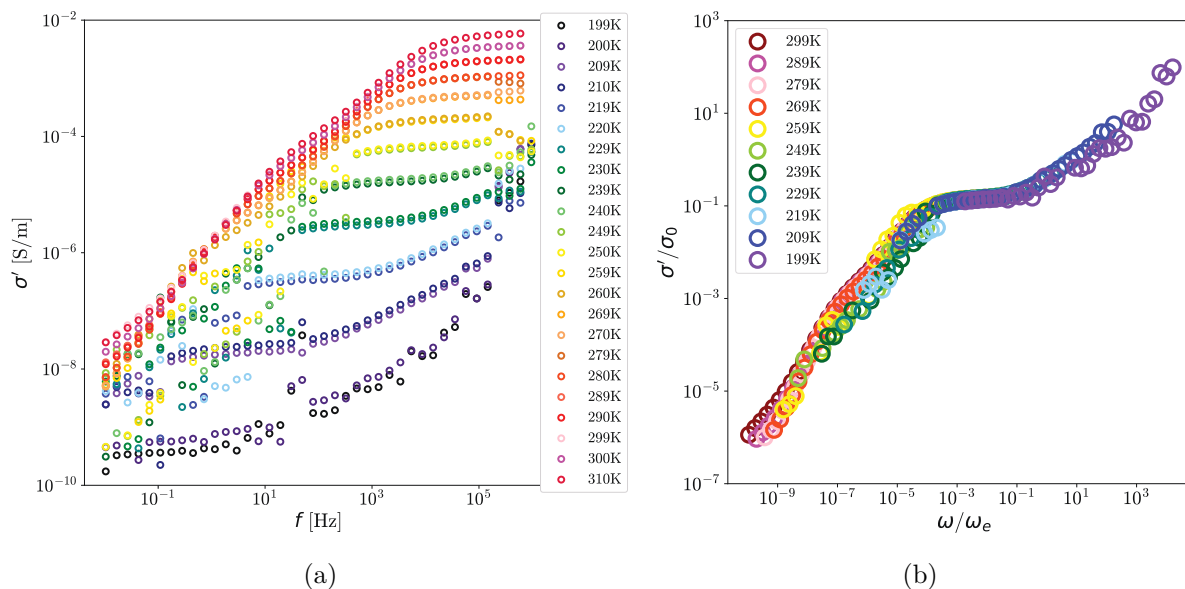
(c)

(d)

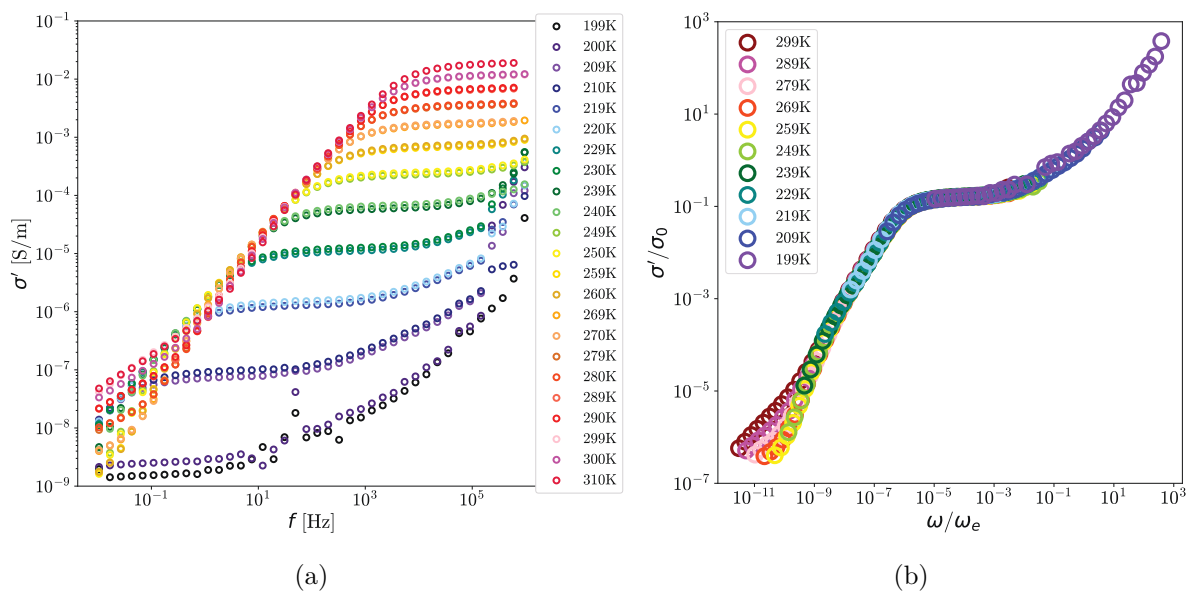
Obr. A.2: Morfológia vzoriek elektrolytov (*podmienky prípravy*) (a) SPE 5 (*90 s 120 °C*), (b) SPE 6 (*210 s 120 °C*), (c) SPE 7 (*330 s 120 °C*), (d) SPE 8 (*600 s 120 °C*)

B Konduktivita elektrolytov

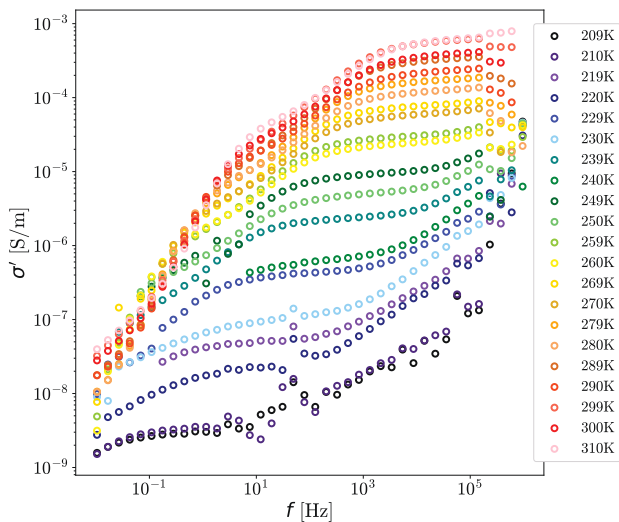
Zobrazenie priebehu (a) $\sigma'(f)$ a (b) prekryv spektier konduktivity jednotlivých vzoriek.



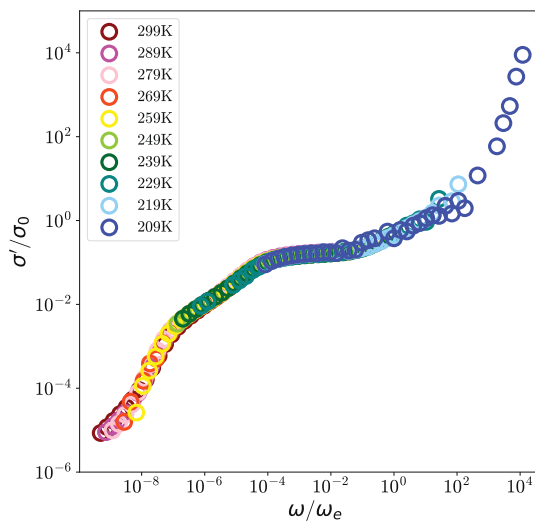
Obr. B.1: Vzorka 1 (90 s 80 °C)



Obr. B.2: Vzorka 2 (90 s 100 °C)

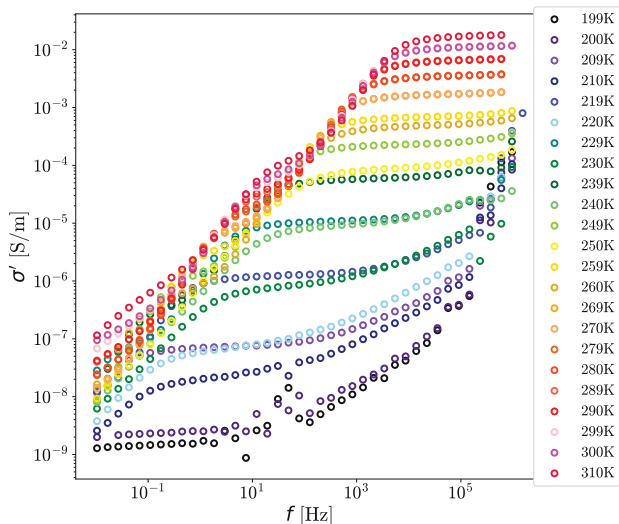


(a)

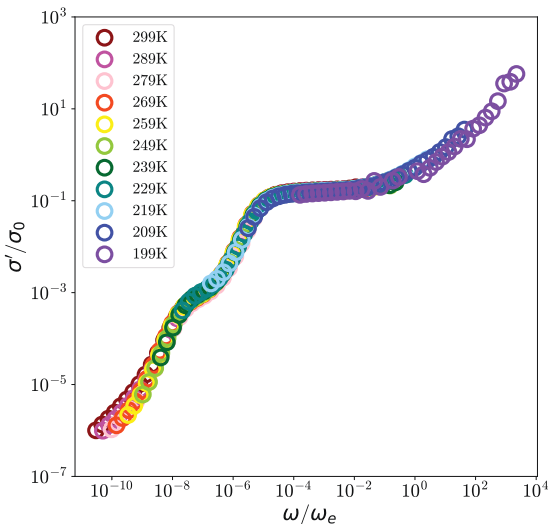


(b)

Obr. B.3: Vzorka 3 (90 s 120 °C)

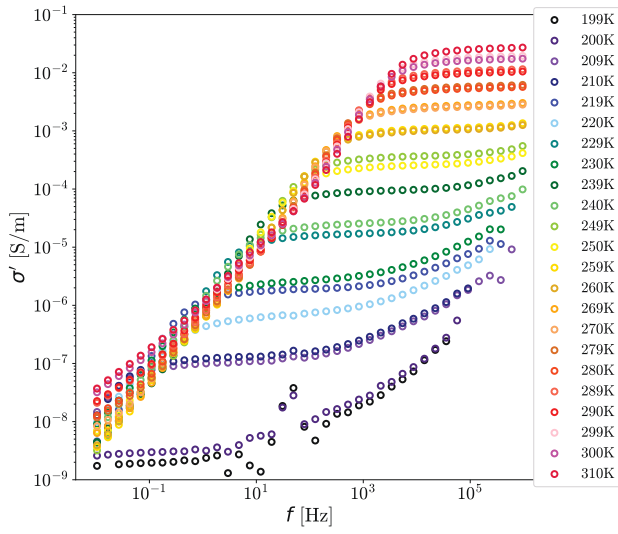


(a)

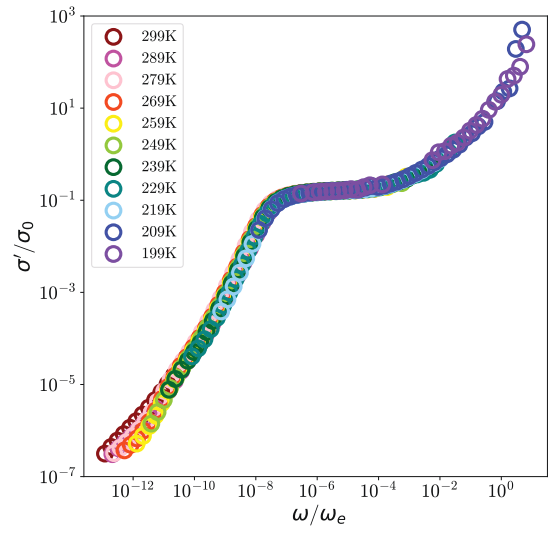


(b)

Obr. B.4: Vzorka 4 (90 s 150 °C)

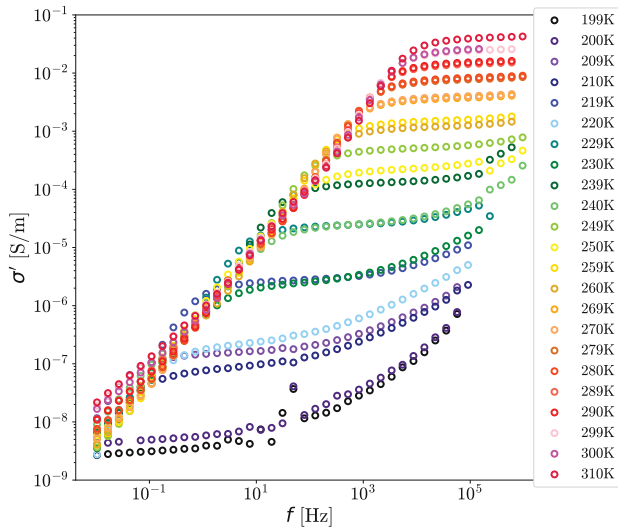


(a)

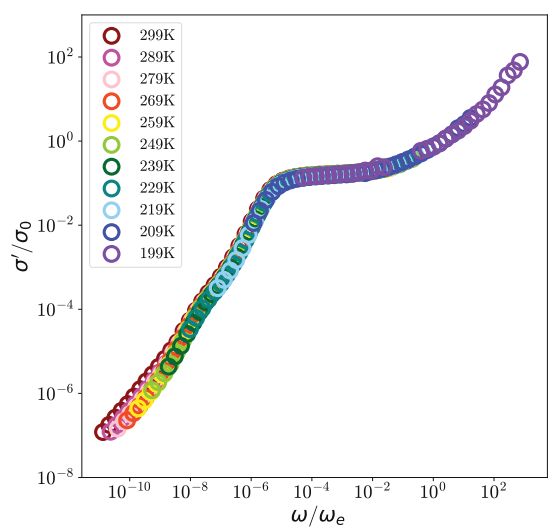


(b)

Obr. B.5: Vzorka 5 (90 s 120 °C)

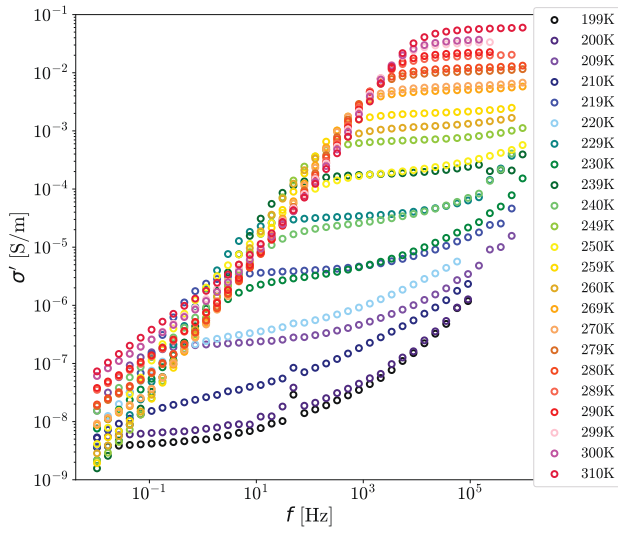


(a)

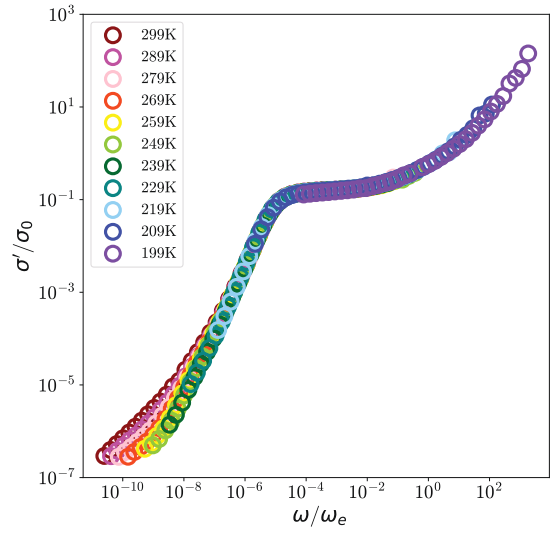


(b)

Obr. B.6: Vzorka 6 (210 s 120 °C)

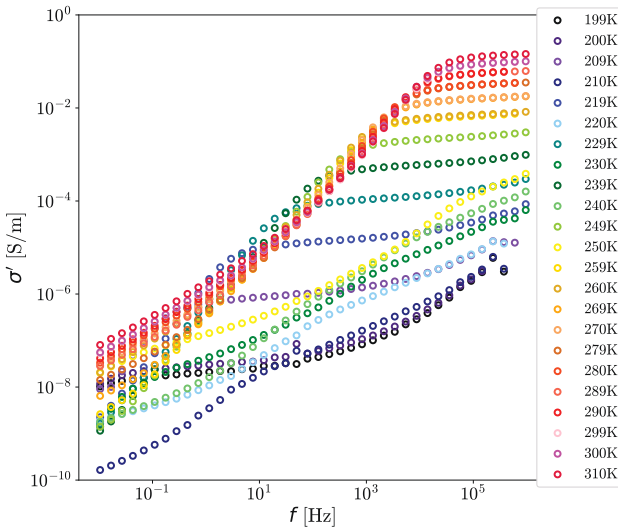


(a)

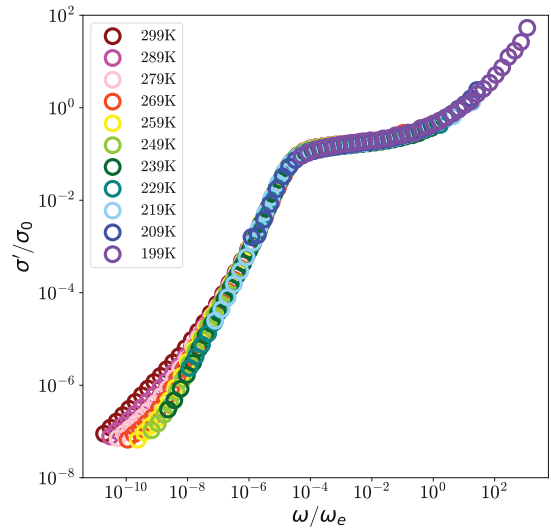


(b)

Obr. B.7: Vzorka 7 (330 s 120 °C)



(a)

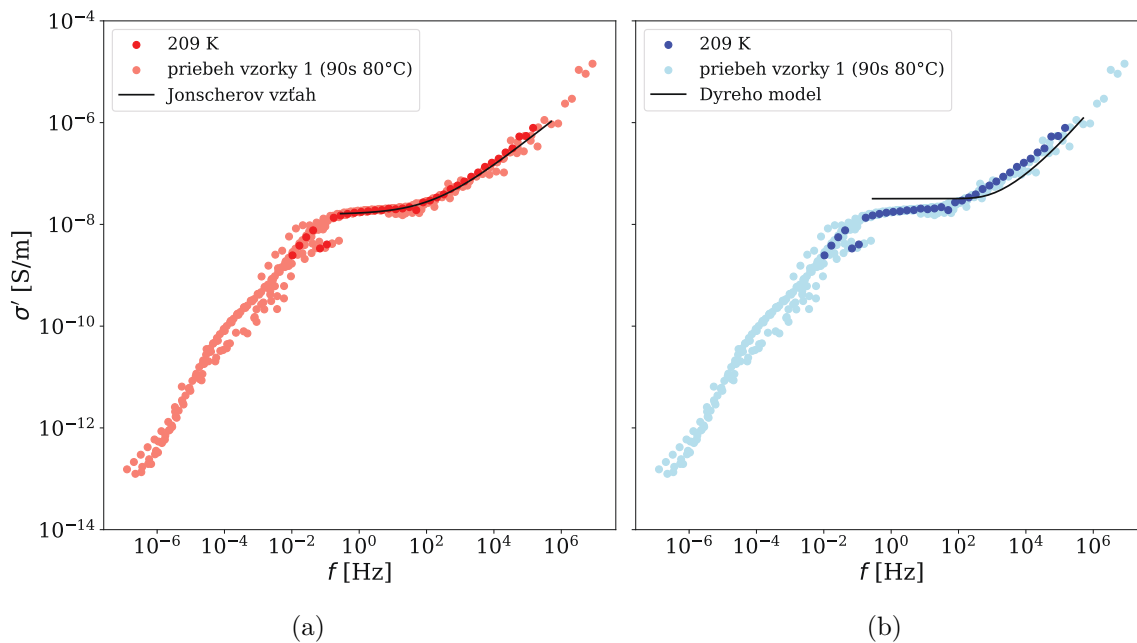


(b)

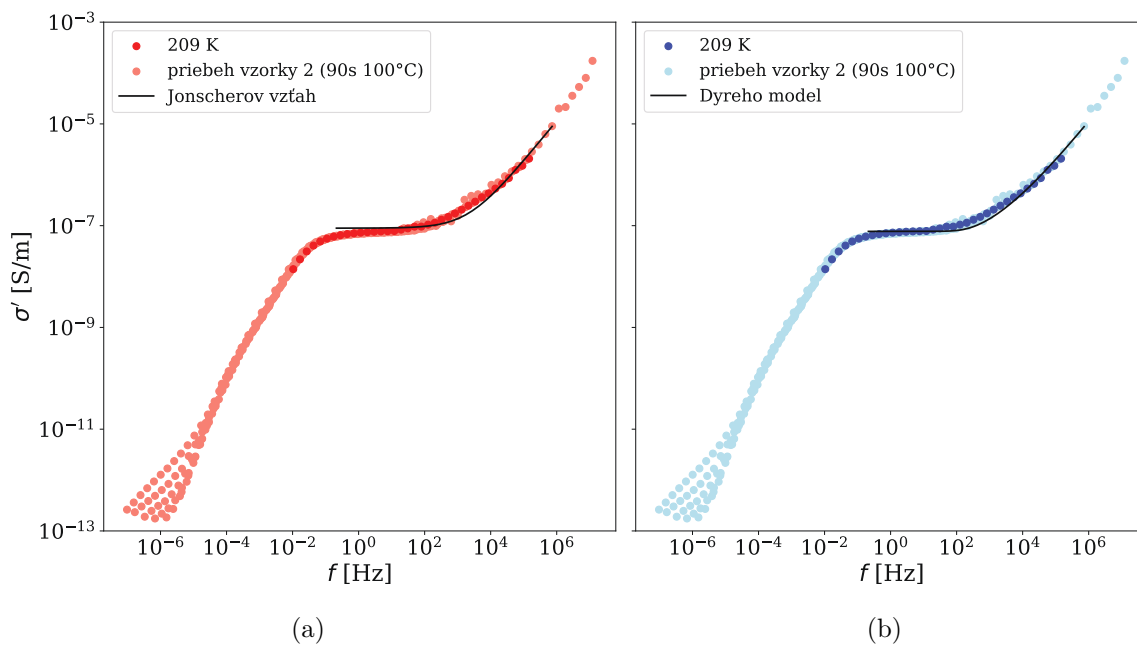
Obr. B.8: Vzorka 8 (600 s 120 °C)

C Verifikácia modelov vodivosti elektrolytov

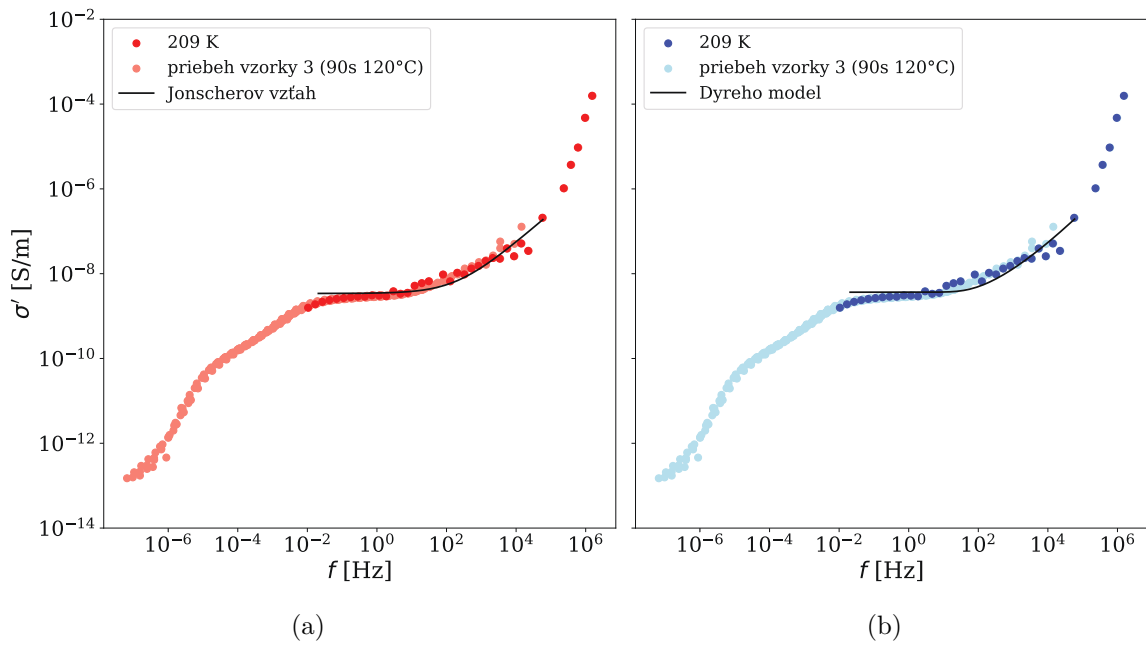
V tejto časti prílohy sú zobrazené grafické výsledky verifikácie modelov iónovej vodivosti pre (a) Jonschero v zťah s AW modifikáciou, (b) Dyreho model.



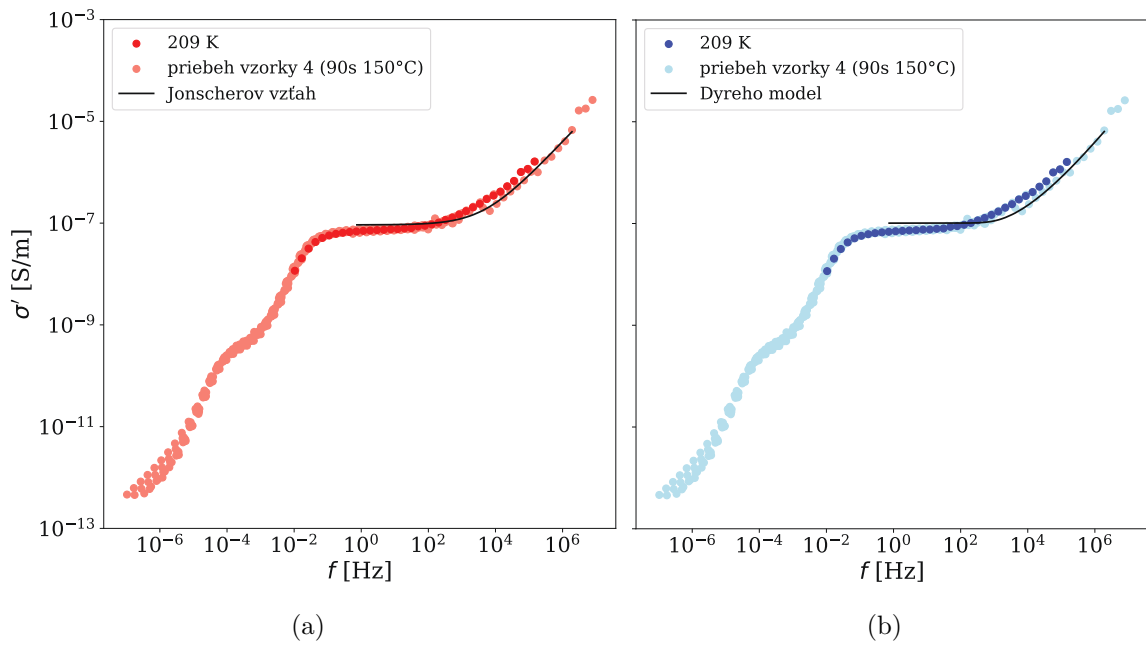
Obr. C.1: Vzorka 1 (90 s 80 °C)



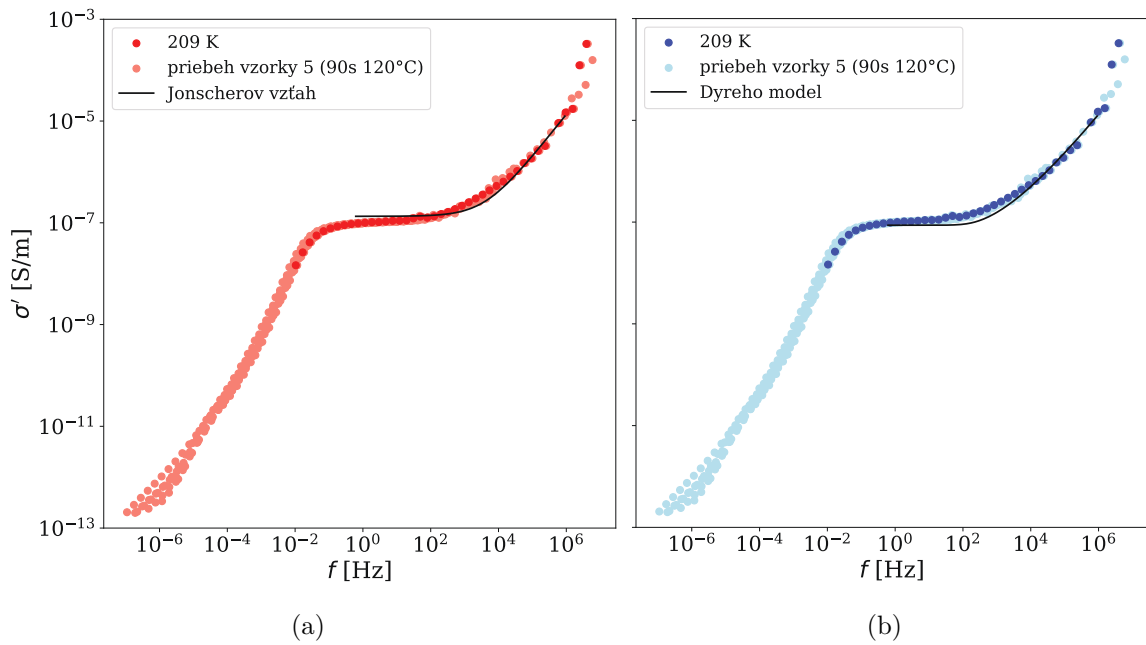
Obr. C.2: Vzorka 2 (90 s 100 °C)



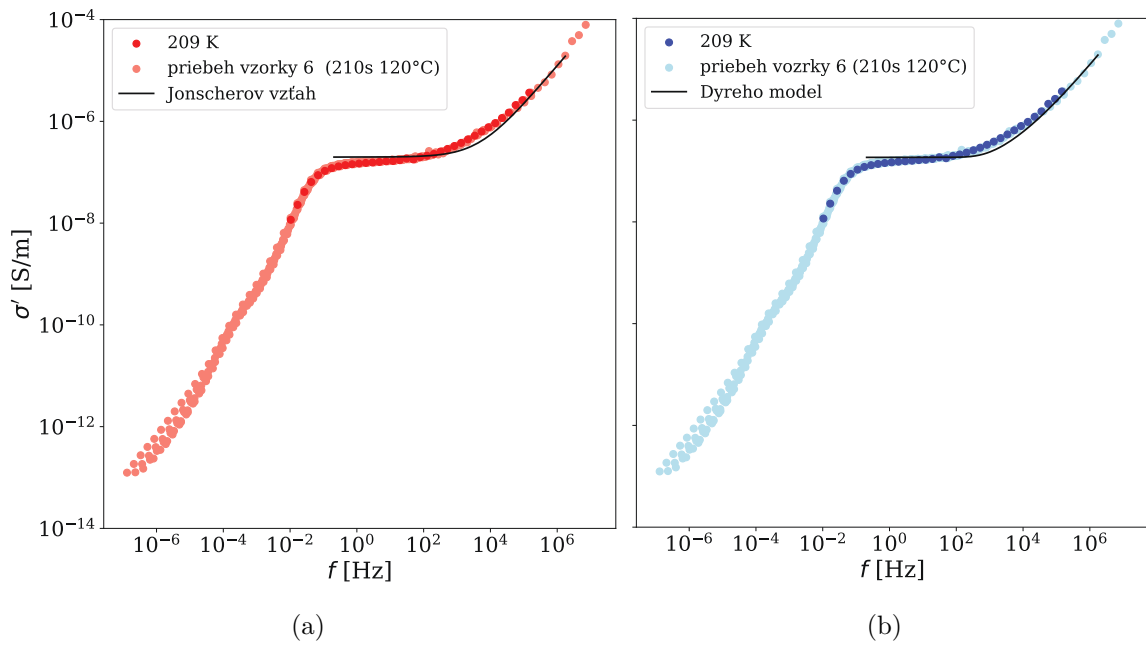
Obr. C.3: Vzorka 3 (90 s 120 °C)



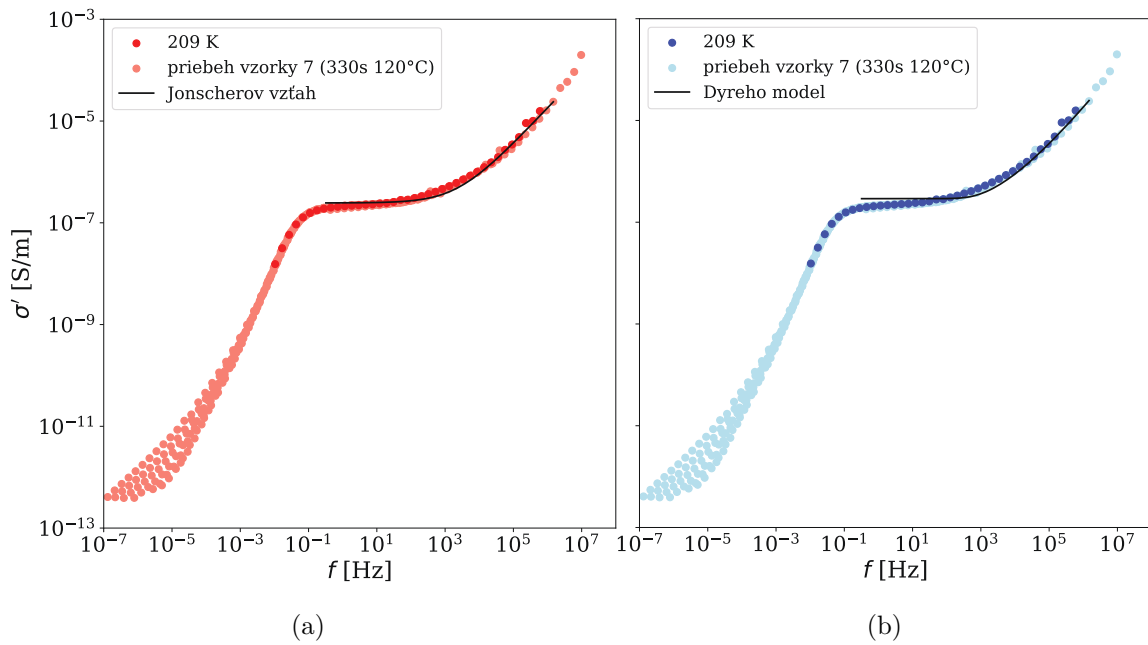
Obr. C.4: Vzorka 4 (90 s 150 °C)



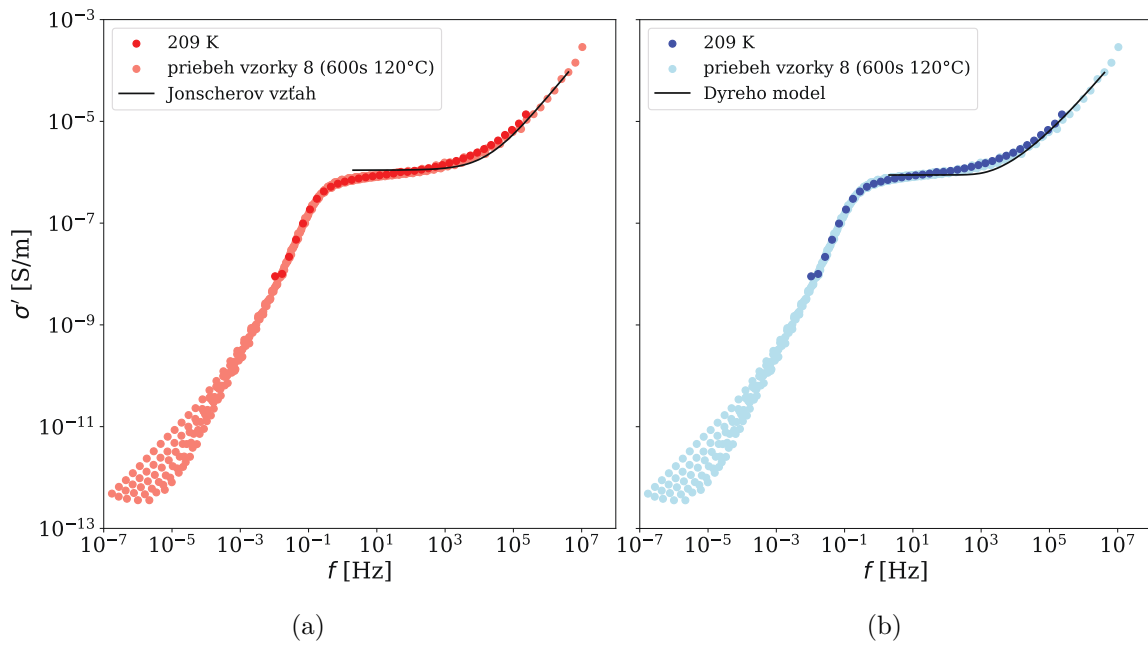
Obr. C.5: Vzorka 5 (90 s 120 °C)



Obr. C.6: Vzorka 6 (210 s 120 °C)



Obr. C.7: Vzorka 7 (330 s 120 °C)



Obr. C.8: Vzorka 8 (600 s 120 °C)